

10/583183
IAP12 Rec'd PCT/PTO 16 JUN 2006

D1

cited Y

CARACTÉRISATION ET
TECHNOLOGIES DE TRAITEMENT
DES POUSSIÈRES
D'ACIÉRAGE À SOREL-TRACY

Rapport final

réalisé par le

CENTRE DE RECHERCHE EN ENVIRONNEMENT
UQAM/SOREL-TRACY

pour

Le Ministère de l'Environnement
du Québec

et

Le Centre Saint-Laurent
Conservation et Protection
Région du Québec
Environnement Canada

Mars 1993

ABSTRACT

Large amounts of dust are generated by steelmill arc furnaces through volatilization of the metals. The volumes of steel dust generated in the United States has been evaluated to be in excess of 600 000 tons per year while in Quebec the volumes are in the order of 25 000 tons yearly, the bulk being generated in the area of Contrecoeur/Sorel-Tracy.

This research study involved the characterization of the different type of dust, a survey and evaluation of the available technologies applicable to the dust treatment and identification of new pathways for the decontamination and concentration of the dust for potential useful applications.

The project under the aegis of the UQAM/Sorel-Tracy Environmental Research Centre benefitted from the participation of Atlas Steel, Sidbec-Dosco and Stelco McMaster. The field and laboratory work began on July 1st 1991 and was completed by June 1992. The report and revisions were completed in January 1993. The project covered an 18 month period.

Characterization

Steelmill dust consist of iron and different heavy metals, mainly zinc, lead, nickel and chrome. Lime and silica are also associated with the dust.

Our results have established that the dust is chemically different from one producer to another, particularly for dust from carbon steel production where the zinc value varies from 13% to 17%. The high zinc value of 17% is associated with a low volume production of approximately 5 000 tons per year. The dust from stainless steel is different with a nickel value of 3%, chromium 8.5% and zinc at 4.5%. The dust that has been stockpiled above ground on the mill site is chemically similar to the dust from the baghouse generated on a daily basis.

Regardless of its origin, the dust shows a mineralogical phase assemblage in which the zinc is incorporated in the spinel franklinite, zinc metal and zincite. This relationship is important since it relates to a stable non polluting spinel representing 90%

by weight of the dust. The polluting fraction consists of zinc metal, oxides, chlorides, lead sulphide, cadmium and others.

A technology or process that could efficiently extract the polluting fraction would therefore allow the use of the dust in industrial processes and products that require micron-sized particles of ferrite and magnetite.

Evaluation of existing technologies

Technologies and processes of recycling, metal recovery using both pyrometallurgical and hydrometallurgical were surveyed and evaluated. These techniques are being developed and in certain cases used in the treatment of the dust in Quebec, Canada or abroad. In this study the evaluation of these technologies was made on the basis of our characterization results, technical merit, economic and environmental conditions found in Quebec.

Recycling the dust for iron implies an increase in the concentration of heavy metals for each pass-through cycle in the furnace. The maximum zinc concentration can reach values exceeding 25% but eventually the system needs to be cleaned and the dust still needs to be treated. In this process the cost varies directly as a function of the number of treatment cycles, as well as the added cost of treating the highly contaminated dust. These facts coupled with technical problems, renders this process "non-cost effective".

Several pyrometallurgical technologies are, or soon will be, available for metal recovery and stabilization of the residues. Some of these processes cannot be applied to the problem in Quebec because the operational scale is far too large for the amount of dust available. In addition the cost of processing has been evaluated at 200\$ to 300\$ per ton which is not economically feasible for our steel producers. We have identified a pyrometallurgical technology that would be applicable for the treatment of different waste including the steel dust because of the flexibility it offers as to the compositional range of waste it can accept.

Most hydrometallurgical techniques are still on the laboratory scale of their development with a limited number on the pilot level and their reliability still has to be

demonstrated on the commercial scale. The cost are equivalent to the pyrometallurgical processes.

New Pathways to/or potentiel solutions

The results from our characterization, the information collected on the treatment process of different enterprises and the review of the best available technologies have enabled us to established some parameters concerning new possibilities or processes for the treatment and/or valorization of the dust.

We have directed our laboratory tests toward the development of a cleaning or separation process for the dust. This approach emphasised the potential commercial application of the stable fraction which constitutes 90% by weight of this submcron-sized dust. Three methods have been identified which could potentially separate the dust from its contaminant fraction:

- a wet magnetic separation with a liquid dispersant and/or a thermal treatment followed by a dry magnetic separation,
- a specific lixiviation with diluted hydrochloric acid of the contaminated phases such as zinc metal, zincite, sulfides etc.,
- an adapted physico-chemical washing which will yield a separation and the recovery of the polluting fraction and allow the use of the stable fraction in industrial applications.

The areas of pigments for paints, ceramics, cement, concrete and powder metallurgy are all potential areas where the dust could be used at a plus economic value.

Our preliminary results indicate that the adapted washing offers the best potential and efficiency. This simple low cost process, developed in this study, displays novel features which are patentable and applicable to waste problems abroad. Further research and development work would allow to optimization of the process and determine its cleaning efficiency for steelmill dust.

Main recommendations

As a result of our study, the following short term recommendations are presented:

- the mixing of dust from different sources or with dust from other industrial process should be avoided in the stockpiles;
- favour research and development of pyrometallurgical process that apply specifically to individual companies or to the more global needs for waste treatment in Quebec;
- pursue research and development of the new pathways identified in this study toward solutions of the dust problems which include looking at the plus value of the waste in the pigment industry, ceramics, aggregates, cement, concrete and powder metallurgy.

IDENTIFICATION DE NOUVELLES TECHNOLOGIES POTENTIELLES

8.1 Introduction

Une série de tests et essais a été effectuée en laboratoire sur trois échantillons prélevés directement à la sortie des dépoussiéreurs de chacune des aciéries participantes au présent projet.

Ces trois échantillons identifiés sous les numéros 1999, 2999 et 5999 ont été analysés dans le but d'évaluer le potentiel de traitement des poussières d'aciérage générées quotidiennement par les différentes aciéries. Le tableau 8.1 résume les principales caractéristiques chimiques et physiques de chaque échantillon.

Précisons que les résultats obtenus dans l'optique de recherche de nouvelles technologies potentielles identifiées au cours de la présente étude doivent être considérés comme étant préliminaires et demeurent sujets à vérification et à confirmation. De plus, l'application et l'efficacité des nouvelles technologies considérées restent à démontrer.

Ainsi les tests et essais effectués et discutés dans la présente section sont les suivants:

- séparation électromagnétique
- tests hydrométallurgiques
- traitement thermique
- traitement par lavage adapté

8.2 Séparation électromagnétique

Bien que les séparations physiques fassent l'objet de recherche et de développement depuis déjà plusieurs années, il appert que la plupart des méthodes considérées se sont avérées négatives jusqu'à maintenant. Ainsi, il semble que la séparation magnétique jumelée à une flottaison pour récupérer le fer et le carbone s'est avérée efficace dans le seul cas des poussières connues sous le générique anglais "Blast Furnace Flue Dust" qui sont de fait cent fois plus grosses que les poussières provenant de fours à arc.

Tableau 8.1 Quelques caractéristiques chimiques des poudres 1999, 2999, 5999 (résultats exprimés en %)

	1999	2999	5999
Ca	12.55	10.14	4.25
K	1.12	0.9	0.71
Mg	0.87	2.28	2
Mn	3.03	0.79	4.9
Mo	0.01	<0.01	0.0778
Na	1.25	2.1	0.82
Ni	0.03	<0.01	3.33
Pb	1.34	1.41	0.403
Zn	13.56	10.27	4.52
Cr	0.42	0.04	9.86
Si	1.9	1.53	1.96
Cl	4.17	0.59	0.51
F	0.17	0.812	1.1
Fe	30.11	41.33	39.9
Cu	0.24	0.05	0.237
Cd	0.03	0.01	0.003
Ti	0.011	0.05	0.08
P	0.078	0.503	0.4
Co	0.01	<0.01	0.0367
C	0.67	1.11	0.55
S	0.46	0.26	0.27
Fe++	0.67	12.11	3.5
Fe+++	29.12	29.26	27.3
Fe métal	0.32	0	9.1
Zn-mt	7.50	5.00	4.07

CARACTÉRISTIQUES DES POUDRES : 1999, 2999, 5999

	1999	2999	5999
Densité	4.51	4.08	4.52
pH/eau/24 hres	12.73	12.98	11.63

8.3

Cependant, la caractérisation minéralogique effectuée dans le cadre du présent projet de recherche a laissé entrevoir l'hypothèse qu'il était théoriquement possible de séparer les différentes phases minéralogiques. Cette hypothèse est basée sur la susceptibilité magnétique de ces phases cristallines à la suite de la neutralisation des effets de charge à la surface des particules.

8.2.1 Séparation magnétique d'une poudre sèche. - Des essais de séparation magnétique ont été réalisés uniquement sur la poudre de l'échantillon no. 5999 qui offrait une granulométrie plus propice à ces essais.

Le séparateur utilisé est de marque Frantz LB-1 présentant les plus récentes caractéristiques techniques pour des séparations magnétiques en laboratoire. Cet appareil est doté d'une barrière magnétique, d'un gradient magnétique variable, d'un contrôle de modulation du champ magnétique, d'un système d'alimentation à variables multiples et d'un électro-aimant à intensité variable allant de 20 ml A à 2 A.

Malgré la performance offerte par cet appareil, tous les essais de séparation magnétique de la poudre sèche se sont avérés négatifs en raison principalement d'un phénomène de micro-bouleillage observé dans le système d'alimentation de l'appareil. Ce phénomène est induit artificiellement par la vibration à l'intérieur du système d'alimentation de la poudre.

Le micro-bouleillage est dû à des phases minéralogiques incorporées au hasard et qui conféraient aux mini-billes une résultante ferro-magnétique aléatoire et suffisamment interne pour faire adhérer l'ensemble de la poudre à l'aimant, nonobstant la force du champ magnétique.

8.2.2 Séparation magnétique par voie humide. - Des essais de séparation magnétique en phase liquide ont été réalisés dans un second temps, d'une part, pour contrer le phénomène de micro-bouleillage et d'autre part, pour assurer une dispersion de chacune des particules de la poudre. Les essais ont été effectués cette fois avec l'échantillon no. 1999 dont la poudre a été séparée après une mise en suspension dans du méthanol à une concentration de 0,5 g. par litre de liquide.

8.4

L'appareil utilisé est un séparateur magnétique conventionnel de marque Frantz avec une intensité variable de 200 ml A et comprenant une cellule de séparation pour des liquides.

La figure 8.1 présente des patrons de diffraction pour les différentes séparations aux intensités magnétiques indiquées.

~~Le méthanol défloûle la poudre avec suffisamment d'efficacité pour permettre d'identifier les minéraux présents: magnétite, ferrites, zincite... La deuxième étape consiste à obtenir la même qualité de défloûcation dans l'eau.~~

Les résultats préliminaires obtenus indiquent qu'il soit possible de séparer en laboratoire les différentes phases cristallines en utilisant un défloûtant répondant aux caractéristiques électrochimiques de la poudre. Il appert que l'optimisation de cette méthode passe par la mesure iso-électrique des différentes poussières en vue de choisir l'additif approprié et la quantité requise.

La combinaison séparation magnétique et identification minéralogique constitue un aspect important et novateur du présent projet de recherche. Ceci permet de constater que les variations de résultats obtenues avec les traitements chimiques ou thermo-chimiques des poussières dépendent essentiellement des caractéristiques spécifiques des différentes poussières générées par chacune des aciéries. Le fait d'isoler une ou plusieurs phases cristallines amène à imaginer la possibilité de combinaison de traitements successifs ou encore la commercialisation de certains minéraux dont la qualité première serait leur granulométrie ultra-fine.

A cette étape, il ressort qu'il est nécessaire de poursuivre les recherches avant de conclure sur le potentiel d'application à échelle réelle. Ainsi différentes variables majeures devront être déterminées avec précision, notamment

- la nature et la qualité de défloûtant en fonction des diverses caractéristiques des poussières;
- la concentration de la poudre des poussières dans le liquide;
- la vitesse des débits dans la cellule de séparation.

1999

Séparation magnétique dans méthanol

C: Calcite S: Sulfur
 F: Franklinite Z: Zincite
 M: Magnetite

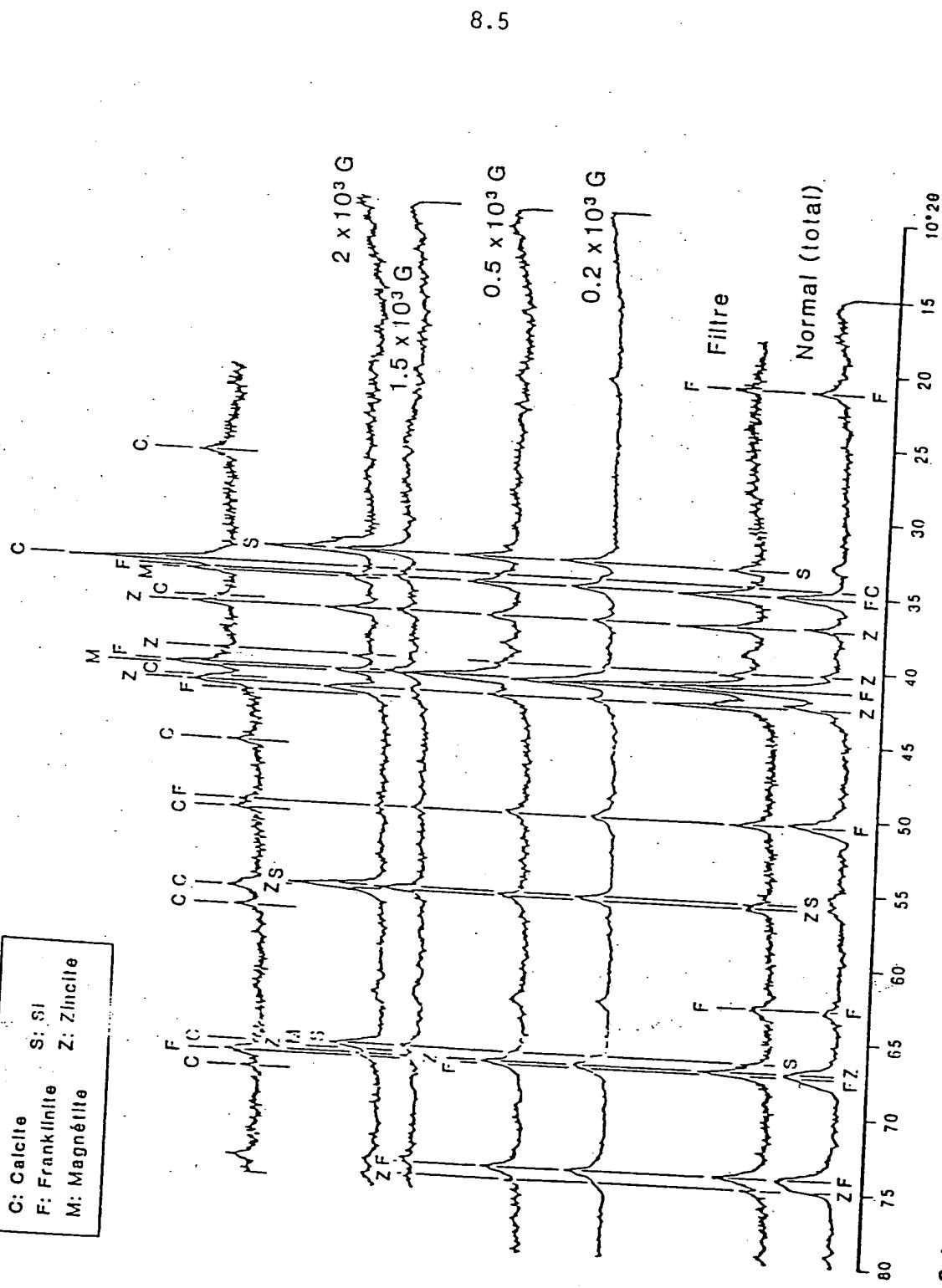


Figure 8.1 Séparation magnétique dans le méthanol (échantillon 1999)

8.2.3 Essais industriels. - Outre les tests et essais effectués en laboratoire à l'UQAM, trois échantillons de poussières ont également été expédiés au laboratoire Eriez Magnetics, aux Etats-Unis afin d'évaluer le potentiel actuellement disponible dans l'industrie pour les séparations magnétiques en phase liquide. Ce laboratoire dispose d'une expertise pratique dans le domaine des séparations magnétiques industrielles et a mis au point un appareil connu sous le nom de "Whims" ("wet drum") capable de séparer en phase liquide des poudres ayant une granulométrie similaire à celle des poussières d'aciérage.

La procédure suivie par le laboratoire Eriez est présentée en détail à la figure 8.2. La poudre a été mélangée à l'eau à une concentration de 160 g/l et l'échantillon n'a subi qu'un seul passage dans l'appareil.

Tous les résultats obtenus sont présentés au tableau 8.2 et sont exprimés en pourcentage de poids pour les fractions séparées aux intensités indiquées au même tableau.

Il appert que, de façon générale, les résultats obtenus par le laboratoire Eriez concordent avec les essais effectués à l'UQAM à savoir:

- à 500 gauss, certains métaux de même que la magnétite sont extraits, ce qui représente la fraction plus fortement magnétique;
- à 1000 gauss, les ferrites, c'est-à-dire franklinites, magnésie-ferrites et calco-ferrites, sont séparées.

Il semble, par contre, que la fraction non-magnétique apparaisse trop élevée.

Le laboratoire Eriez rapporte que plusieurs passages de l'échantillon dans l'appareil auraient probablement amélioré la qualité de la séparation. De plus, ces essais ont été effectués en utilisant l'eau comme milieu dispersant alors qu'un dispersant plus approprié donnerait probablement de meilleurs résultats.

Tableau 8.2 Résultats obtenus lors de la séparation magnétique industrielle (% poids)

	MAGNÉTIQUE	NON-MAGNÉTIQUE
	500 GAUSS	1000 GAUSS
1999	25.6%	20.7%
2999	64.3%	33.4%
5999	40.5%	38.3%

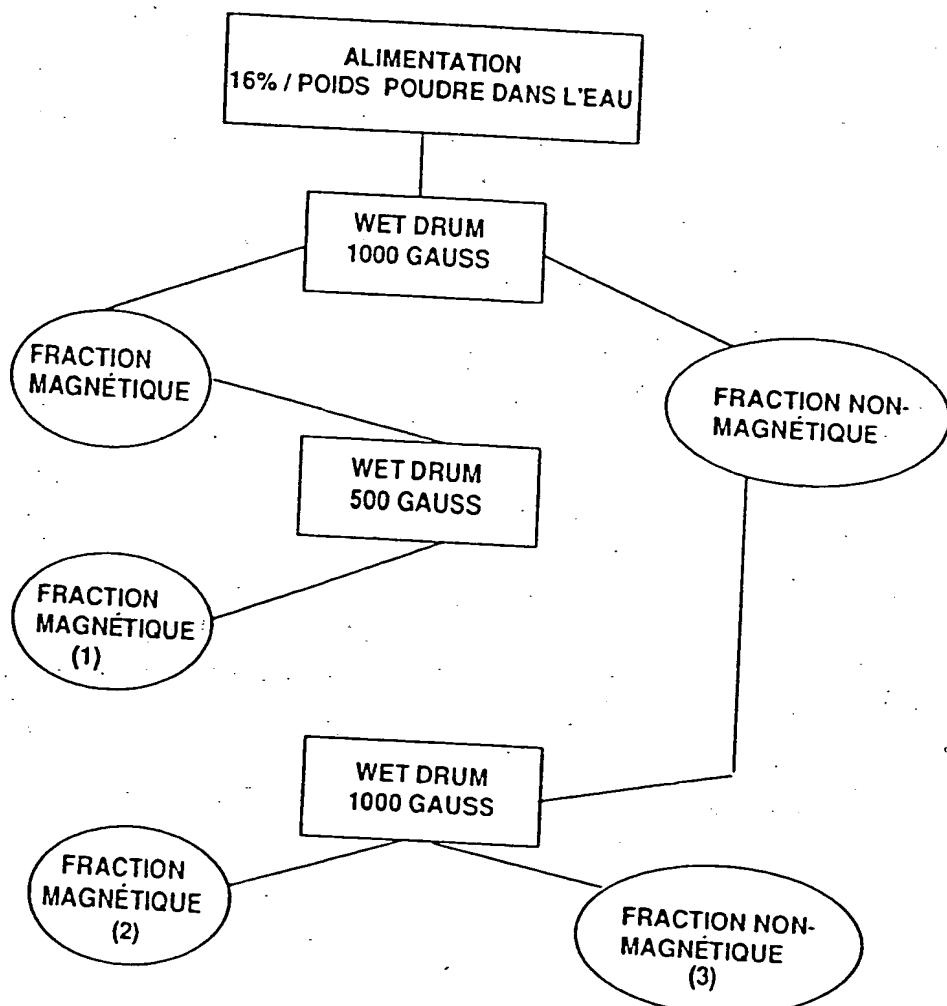


Figure 8.2 Diagramme séquentiel de la séparation magnétique effectuée par Eriez Magnetic

8.8

8.2.4 Conclusion. - La technique de séparation magnétique présente donc à cette étape un intérêt et un certain potentiel dans le traitement ou le prétraitement des poussières, notamment en raison du faible coût anticipé.

8.3

Tests hydrométallurgiques

Les nombreux tests hydrométallurgiques réalisés n'ont pas donné, jusqu'à maintenant, des résultats concluants en raison principalement du fort pourcentage de minéraux mixtes et stables dans les poussières. Précisons que ces tests ont été souvent accomplis avec de petites quantités de poudre seulement.

Etant donné que la caractérisation des poussières de la présente étude montrait une certaine association de phases cristallines pour chacune des aciéries participantes, une série de tests de lixiviation a été entreprise en laboratoire afin d'étudier les variables suivantes:

- le comportement dans la mise en solution sélective par des acides conventionnels pour des poussières possédant des caractéristiques différentes;
- la mise en solution sélective de certaines phases chimiques pénalisantes;
- la simplification, par la mise en solution de phases sélectives, de l'identification par diffraction et autres analyses des résidus plus réfractaires;
- la vérification de la stabilité des tas de poussières en regard d'un lessivage possible par les eaux de précipitation.

8.3.1

Procédures. - Toutes les informations relatives aux conditions d'attaque lors des tests de lixiviation sont présentées au tableau 8.3.

La durée des tests a été uniformisée à deux heures sauf certaines lixiviations effectuées sur deux périodes successives deux semaines.

Les températures des lixiviations à l'eau ont été exécutées à deux températures distinctes soit 20°C et 70°C. Les attaques à l'acide ont été réalisées à

Tableau 8.3 Conditions de lixiviation

NO	ACIDES	RATIO SOL/LIQ.	POIDS DE POUDRE (gr)	DURÉE (hr)	TEMP. (°C)	POIDS DES FILTRATS SECS (gr)	REMARQUES
1998	eau à 20°C	100/300	100	2	20.0	93.40	
2998					20.0	94.60	
5998					20.0	95.10	
1996	eau à 70°C	100/600	100	2	70.0	91.50	
2996					70.0	93.80	
5996					70.0	96.70	
1994	HCl 12M	100/600	300	2	77.0	17.96	
2994					86.0	19.20	
5994					52.0	96.32	
1992	HCl 2M	100/600	100	2	44.3	19.50	
2992					42.3	43.70	
5992					38.0	66.50	
1990	HNO ₃ 12M	100/600	100	2	46.9	19.42	
2990					43.1	>43	Beaucoup de vapeur + percé de filtre
5990					24.7	67.10	Perte de poudre
1988	H ₂ SO ₄ 12M	100/600	100	2	84.9	44.59	
2988					72.4	33.38	Percé de filtre 3 fois
5988					44.3	29.52	Visceux et 2 réactions exo.
1986	e.r.* 12M	50/300	50	2	54.7	19.18	
2986					57.3	11.57	Beaucoup de vapeur
5986					60.0	24.02	Vapeur + exo. violent + redescend de temp.
1984	e.d.** à 20°C	100/600	25	4 sem. Δ	20.0	24.41	Vapeur + très exothermique
2984					20.0	24.41	12.76-12.00 ΔΔ
5984					20.0	23.92	12.98-12.53
	* eau régale (1:1)						11.64-10.75
	** eau distillée						

Δ total = 4 semaines (2 sem. dans xxx + 2 sem. dans yyy)
 ΔΔ pH avant et après 4 semaines

8.10

la température obtenue (maximale) par les réactions exothermiques suite à l'alimentation en poudres.

La vitesse d'alimentation a été uniformisée pour éviter l'évaporation trop rapide du liquide et permettre une comparaison de l'énergie calorifique des différentes poussières. Après deux heures d'agitation mécanique à environ 700 rpm, la température du liquide est redescendue à la température ambiante, et le tout est filtré sous vide. En général, les filtres #44 ($3\text{m}\mu$) ont suffi pour retenir l'ensemble des filtrats après attaque à l'acide chlorydrique 2M et à l'eau régale pour toutes les poudres. Les poudres 2999 ont cependant nécessité des filtres de $0,40 \mu\text{m}$ étant donné la finesse des particules et leur faible agglomération.

L'ensemble des tests exécutés sont colligés à la figure 8.3 alors que le cheminement dans la préparation des échantillons est résumé à la figure 8.4. Les filtrats secs ont été analysés ainsi que les liquides résultant de la lixiviation. Les liquides des attaques d'acides concentrés sont conservés en prévision de tests subséquents.

La lixiviation de la poudre dans l'eau vise à vérifier le taux de dissolution des alcalins, du calcium, des métaux lourds, du fluor, du soufre, du chlore. Le calcium est soupçonné d'être responsable de l'agglomération des fines particules alors que les alcalins sont responsables de certaines difficultés de récupération du zinc métal dans les condenseurs en pyrométallurgie. De plus, ces éléments ont des effets corrosifs désastreux sur tous les réfractaires des fours de traitement.

8.3.2 Résultats des lixiviations à l'eau. - L'ensemble des résultats de lixiviations à l'eau sont colligés au tableau 8.4.

Les résultats obtenus avec les échantillons provenant des tas de poussières de l'aciérie B montrent qu'une grande portion des halogènes de même qu'un peu de Cr et de Cd sont lessivés, quelque soit la température. Par contre, les éléments Ca, Zn et Mg sont légèrement dissous à basse température de lessivage et stables à 70°C .

Les résultats de liquides de lessivage devraient valider ces observations pour les tests deux heures. Le tableau 8.4 de même que les deux séries d'histogrammes

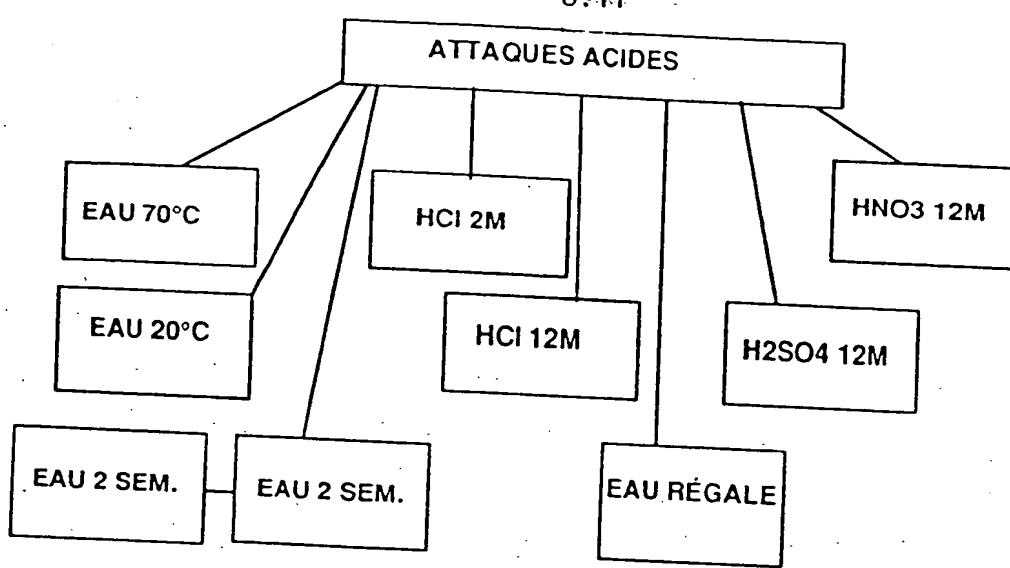


Figure 8.3 Diagramme séquentiel du cheminement des échantillons des poudres pour les lixiviations acides

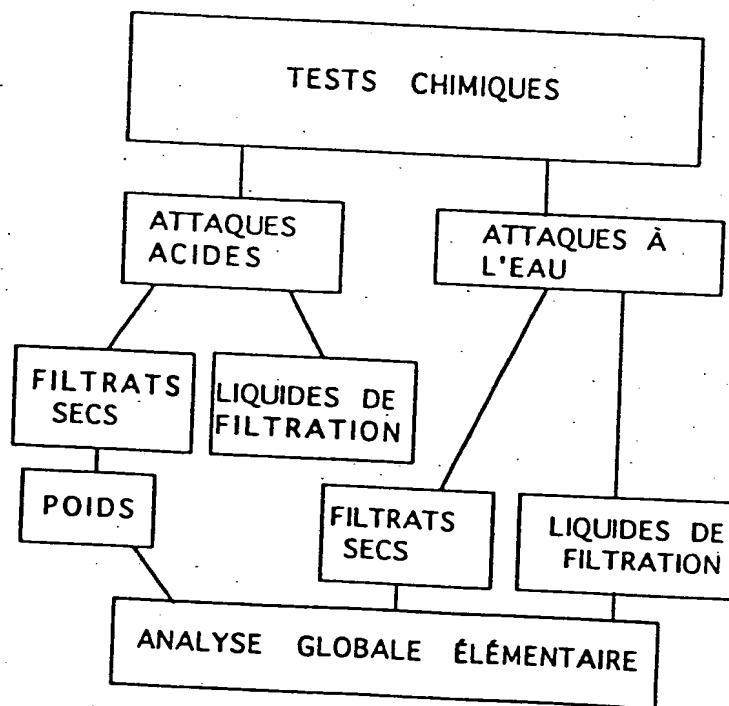


Figure 8.4 Diagramme séquentiel du cheminement des échantillons de dépoussiéreur pour la lixiviation acide

Tableau 8.4 Résultats de lixiviation à l'eau (pourcentage de dissolution dans l'eau)

	%Zn		
	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.2000	0.0012	0.00004
XX95 eau / 70°C	0.2300	0.0010	0.0030
XX83 eau 1fois 2sem	0.8900	0.0083	0.6900
XX81 2e fois 2sem.	0.1900	0.0015	0.7500
	%Cr		
	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.0350	0.0267	0.2900
XX95 eau / 70°C	0.6800	0.0493	0.1900
XX83 eau 1. fois 2sem	0.1300	0.4900	0.6200
XX81 2e fois 2sem.	0.1500	0.4200	0.5000
	%Fe		
	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.0000	0.0000	0.0023
XX95 eau / 70°C	0.0002	0.0000	0.0005
XX83 eau1efois 2sem	0.0443	0.0006	0.0952
XX81 2e fois 2sem.	0.0348	0.0055	0.2230
	%Pb		
	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	1.7000	0.9550	0.0250
XX95 eau / 70°C	20.7000	0.6340	0.2500
XX83 eau / 1e fois 2sem	0.8900	0.4378	0.0000
XX81 2e fois 2sem.	0.3040	0.7070	0.0000

Tableau 8.4 (suite)

8.13

%Cd

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.0033	1.0000	0.0300
XX95 eau / 70°C	0.0033	0.1000	<0.0300
XX83 eau / 1e fois 2sem	0.9380	0.3200	0.1200
XX81 2e fois 2sem.	0.0820	0.2800	0.0900

%Mn

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.0013	0.0000	0.0190
XX95 eau / 70°C	0.0013	0.0000	0.0020
XX83 eau 1 fois 2sem	non analysé	non analysé	non analysé
XX81 2e fois 2sem.	non analysé	non analysé	non analysé

%Ni

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.1000	0.0033	0.0030
XX95 eau / 70°C	0.1000	0.0033	0.0300
XX83 eau 1 fois 2sem	0.0310	1.4000	0.6870
XX81 2e fois 2sem.	0.0000	0.9400	0.7510

%Ca

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	1.0900	1.2000	0.000084
XX95 eau / 70°C	0.00032	0.4800	0.3030
XX83 eau 1 fois 2sem	1.2200	1.0800	0.7650
XX81 2e fois 2sem.	1.5700	1.7900	0.2990

8.14

Tableau 8.4 (suite)

%K

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	28.4100	21.1400	18.2600
XX95 eau / 70°C	13.1700	15.0500	10.6600
XX83 eau 1 fois 2sem	55.5500	18.5700	15.0700
XX81 2e fois 2sem.	5.2200	2.2100	14.0600

%F

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	0.2460	0.6330	0.6400
XX95 eau / 70°C	0.4560	1.2700	0.3600
XX83 eau 1 fois 2sem	non analysé	non analysé	non analysé
XX81 2e fois 2sem.	non analysé	non analysé	non analysé

% Cl

	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	49.5000	9.0800	30.3000
XX95 eau / 70°C	15.3400	5.5000	15.5000
XX83 eau 1 fois 2sem	non analysé	non analysé	non analysé
XX81 2e fois 2sem.	non analysé	non analysé	non analysé

% Na

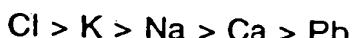
	Compagnie A	Compagnie B	Compagnie C
XX97 eau / 20°C	11.7100	18.0000	92.0000
XX95 eau / 70°C	8.9000	13.5900	158.0000
XX83 eau 1 fois 2sem	non analysé	non analysé	non analysé
XX81 2e fois 2sem.	non analysé	non analysé	non analysé

8.15

illustrés à la figure 8.5 donnent les résultats suivants: le premier, en pourcentage poids, met l'accent sur la série alcaline; le second, en mg/l, ne concerne que les métaux lourds considérés comme nocifs. A titre indicatif, les valeurs limites des normes T.C.L.P. (USA) sont indiquées. Soulignons cependant que la méthodologie utilisée au cours de la présente étude n'est pas conforme en tout point à celle exigée pour ces normes.

L'eau de lessivage nos. 1997 et 1995 résultant de deux heures d'agitation de la poudre no. 1999 contient par ordre d'importance les éléments suivants: Cl, K, Na, Ca, et Pb. Le plomb est le métal le plus abondant dans l'eau. Il dépasse de 350 fois la valeur T.C.L.P. Il se dissout davantage dans l'eau froide, comme le chlore. Les concentrations de zinc et de chrome sont légèrement au dessus du niveau normalisé. Sur la base des résultats obtenus, les autres métaux sont marginaux. Les concentrations de fluor présentes sont de 5.19 mg/l à 20°C et de 7.76 mg/l à 70°C.

Les résultats obtenus pour l'aciérie A montrent que les éléments se retrouvent sensiblement dans le même ordre, soit



avec des valeurs similaires (figure 8.6). On note cette fois que l'eau froide dissout plus d'alcalis, mais moins de plomb. Les valeurs de fluor analysé sont respectivement de 6.24 mg/l et de 12.51 mg/l. Ceci oblige à moduler le raisonnement concernant les filtrats: une partie du fluor se lessive, mais la cinétique est faible. Toutefois, comme pour la poussière de l'aciérie B, la valeur de plomb est 1000 fois plus grande que la valeur T.C.P.L. admise, soit 0.33 mg/l. Les concentrations de zinc et de chrome sont également au-dessus des normes précitées.

Lors des tests de lixiviation à l'eau, il est apparu que la poussière entreposée en tas à l'aciérie C perd dans l'ordre du Cl, du K, du Na, et du Cr. Les teneurs en Cr de l'eau sont 1000 fois supérieures à celle admise par T.C.L.P. (norme à 0.33 mg/l) dans l'eau froide, et 600 fois la norme à 70°C (figure 8.7).

Suite à tous ces résultats, il apparaissait pertinent de connaître le comportement des poudres dans l'eau durant deux périodes successives de deux semaines, séparées par une filtration du liquide et un séchage des filtrats. Ce cycle simulait de fait des périodes de pluie suivies d'un assèchement.

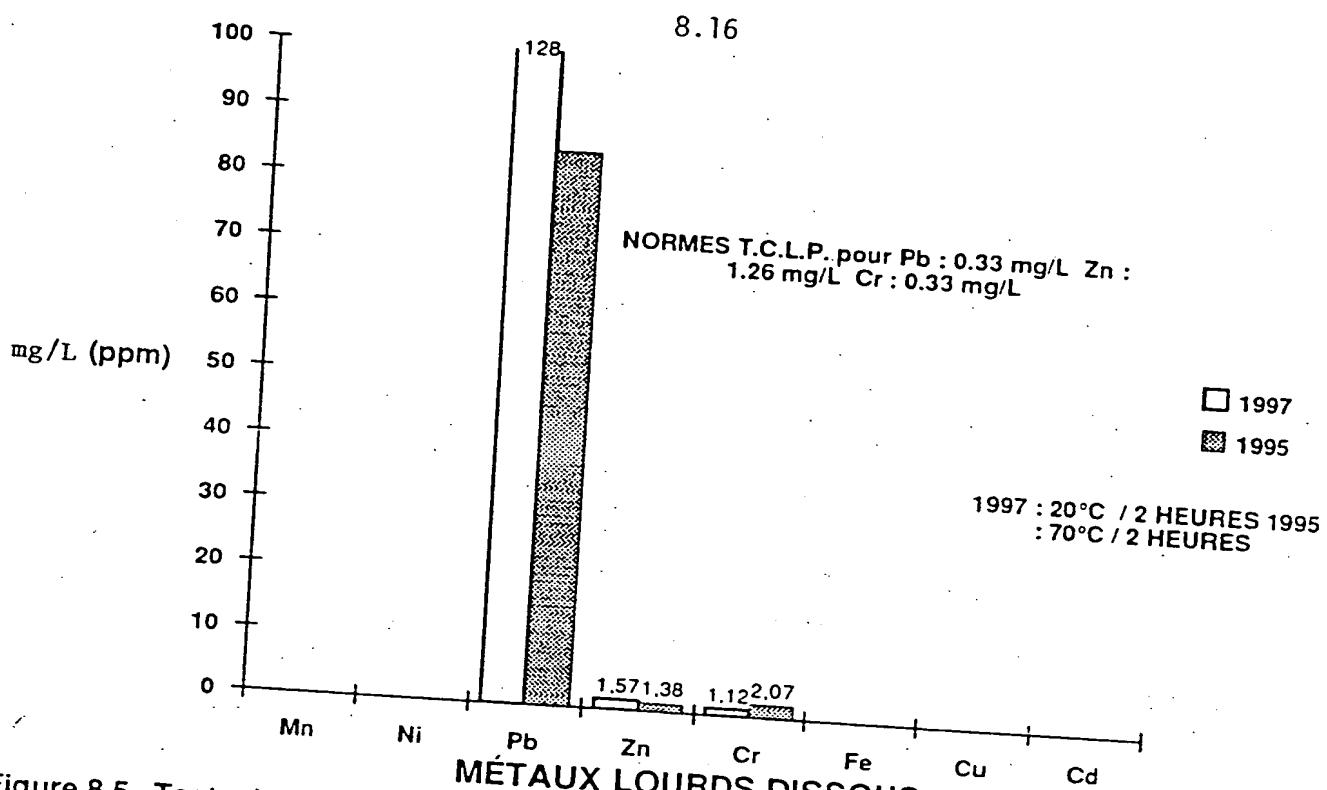


Figure 8.5 Tests de dissolution dans l'eau. Compagnie B

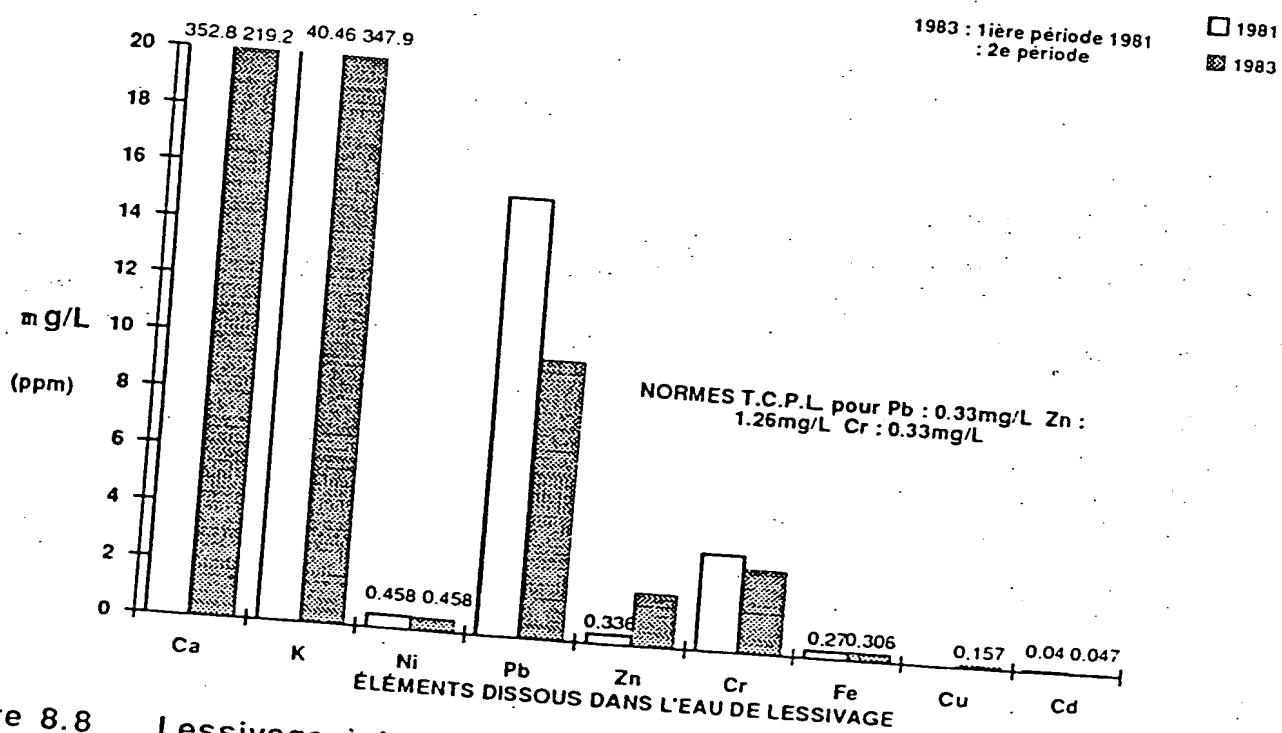
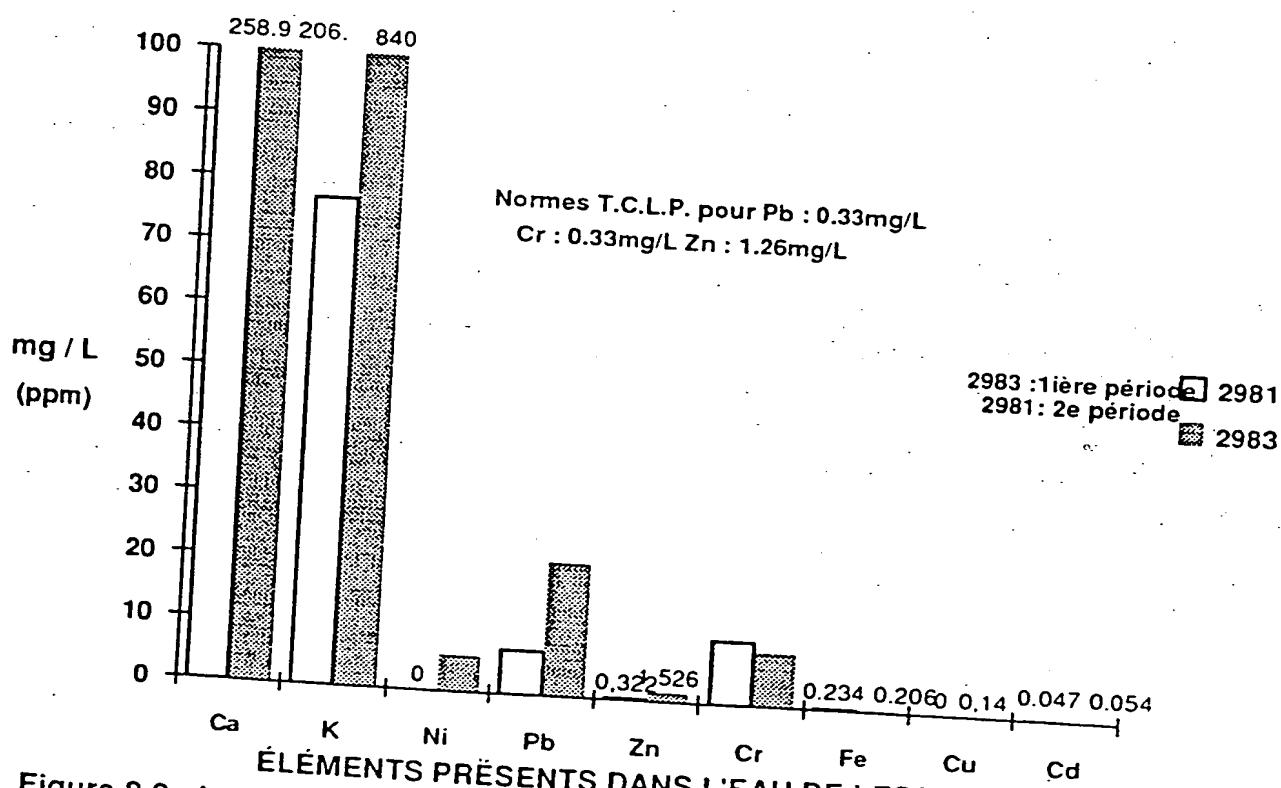
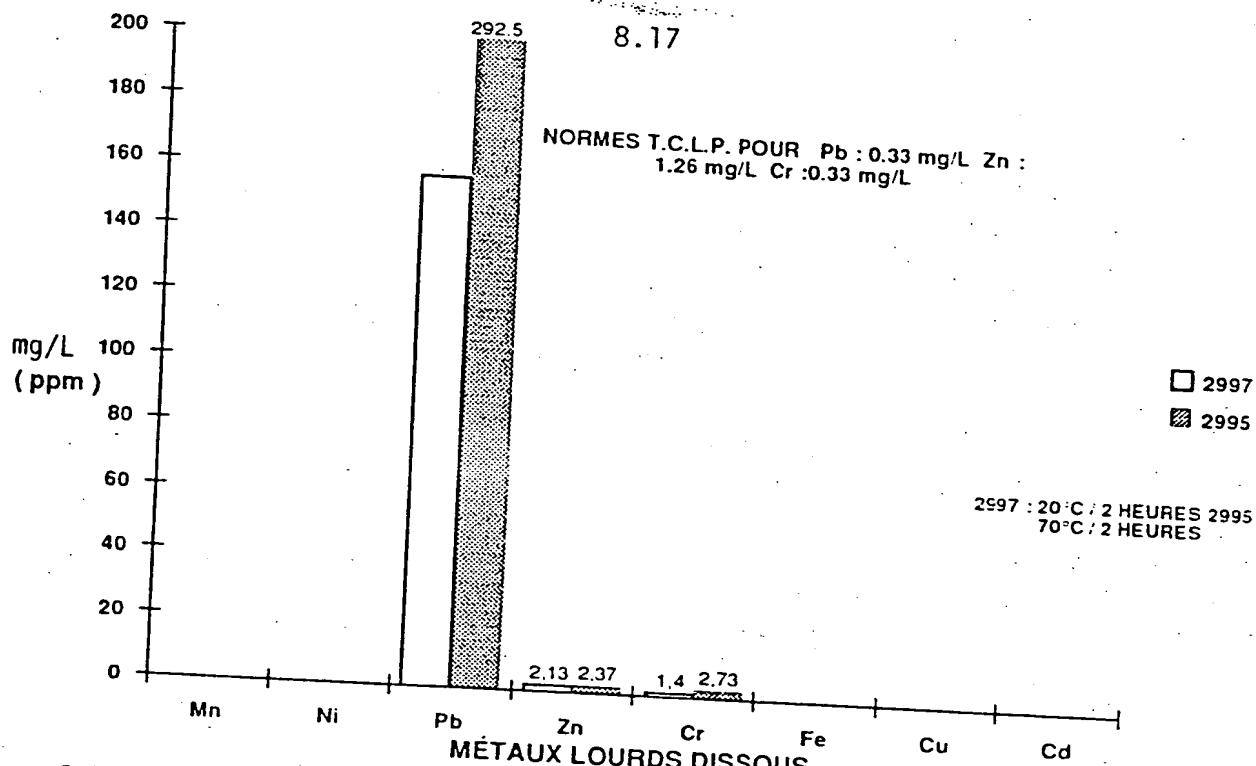


Figure 8.8 Lessivage à long terme. Compagnie B



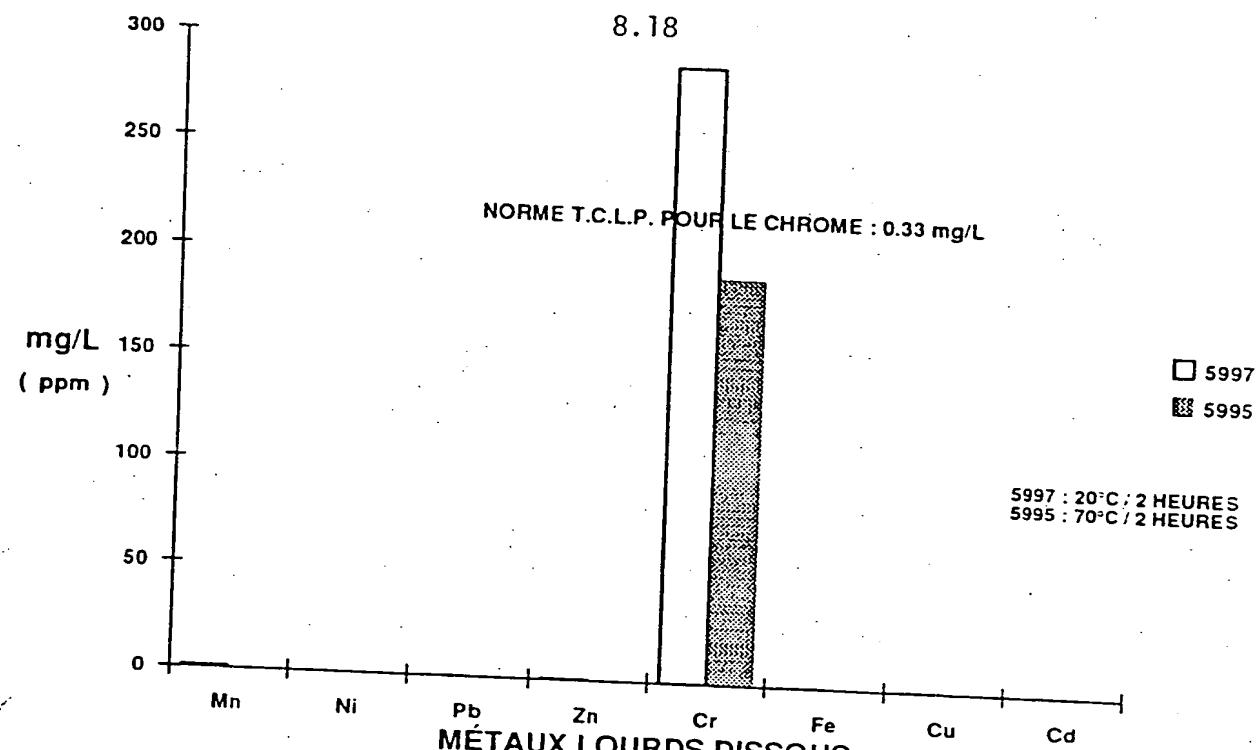


Figure 8.7 Tests de dissolution dans l'eau. Compagnie C

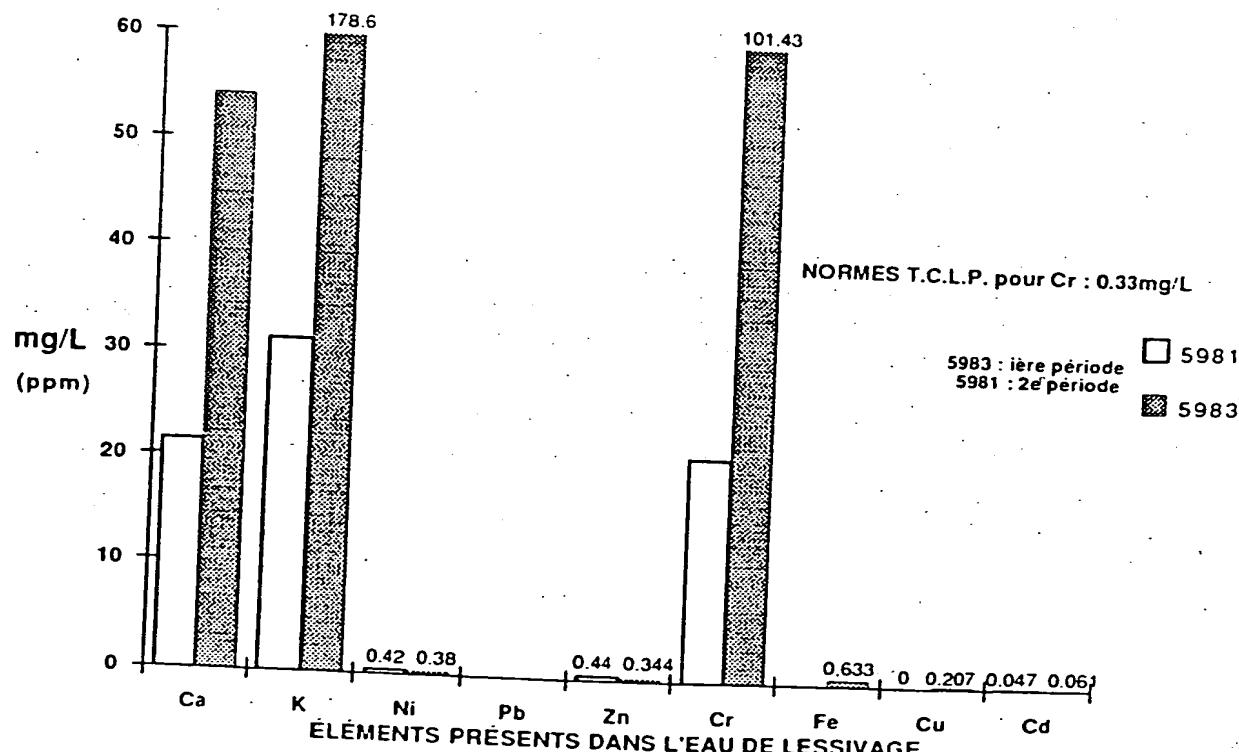


Figure 8.10 Lessivage à long terme. Compagnie C

8.19

Les résultats présentés aux figures 8.8 et 8.9 montrent que dans le cas des aciéries B et A, un certain lessivage du calcium se produit lors de la première période d'attaque. Le chrome se lessive dans les deux cas. Le plomb de la poudre no. 1999 passe en solution. Même si le potassium se solubilise dans un premier temps, c'est dans la seconde période après un ajout d'eau distillée fraîche qu'il est actif. A l'aciérie A, il entraîne la réaction du nickel et du plomb et à l'aciérie B, celle du zinc.

La poudre no. 5999 de l'aciérie C perd le calcium, le potassium et le chrome dans un premier temps; l'accélération de leur dissolution est visible sur l'histogramme à la figure 8.10.

L'évolution du pH durant une cycle lessivage-séchage détecte bien l'évolution basique du liquide des poussières d'acier au carbone et légèrement acide des poussières venant de la production des aciers inoxydables dans la première période d'attaque. Au second lessivage des poudres, on n'a mesuré aucune évolution du pH, alors que pour l'échantillon no. 2999, la basicité augmente au même rythme que lors du premier lessivage. La poudre no. 1999 produit un effet similaire, mais moins accentué (tableau 8.5).

En conclusion, les tests de lixiviations à l'eau de courte et longue durée indiquent que ce sont les phases chimiques métalliques du zinc, les oxydes simples de même que les chlorures de zinc et des autres métaux lourds qui sont instables et qui passent en solution. A l'inverse, les ferrites sont stables, non solubles et par conséquent sans effet sur l'environnement.

8.3.3 Résultats des tests acides. - Les pourcentages de dissolution des poussières dans les différents acides sont présentés au tableau 8.6 alors que les figures 8.11, 8.12 et 8.13 montrent les résultats de la mise en solution des diverses poudres dans différents acides.

On constate que pour un même acide de même concentration, le pourcentage de dissolution des éléments diffère largement selon l'origine des poussières. En général, ni le fer, ni le zinc ne se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré à plus de 10 %. L'acide chlorhydrique concentré dissout entièrement le plomb de toutes les

8.20

TABLEAU 8.5 Évolution du pH durant le lessivage de longe durée

	1ière période		2e période	
	début	fin	début	fin
1999	12.7	13.2	12.3	12.5
2999	12.9	13.3	11.8	12.3
5999	11.6	11.4	10.7	10.7

Tableau 8.6 Pourcentage de dissolution dans les différents acides

	% Zn		
ACIDE	1999	2999	5999
HCl 12M	71%	100%	66%
HCl 2M	7%	70%	44%
HNO ₃	43%	60%	66%
H ₂ SO ₄	7%	<10%	0
EAU RÉGALE	79%	60%	55%
	% Fe		
ACIDE	1999	2999	5999
HCl 12M	93%	99%	28%
HCl 2M	3%	27%	2.5%
HNO ₃	37%	25%	13%
H ₂ SO ₄	6%	2%	2.5%
EAU RÉGALE	80%	39%	2.5%
	% Pb		
ACIDE	1999	2999	5999
HCl 12M	100%	100%	100%
HCl 2M	60%	40%	0
HNO ₃	100%	10%	37%
H ₂ SO ₄	0	0	0
EAU RÉGALE	15%	20%	0
	% Cd		
ACIDE	1999	2999	5999
HCl 12M		>100%	
HCl 2M			
HNO ₃			
H ₂ SO ₄	>100%		
EAU RÉGALE			>100%

Tableau 8.6 (suite)

		% Cr	
ACIDE	1999	2999	
HCl 12M	25%	0	5999
HCl 2M	12%	50%	0
HNO ₃	0	0	40%
H ₂ SO ₄	100%	0	0
EAU RÉGALE	62%	20%	0

		% Mn	
ACIDE	1999	2999	
HCl 12M	100%	87%	5999
HCl 2M	n.m.	n.m.	0
HNO ₃	13%	50%	n.m.
H ₂ SO ₄	10%	12%	0
EAU RÉGALE	n.m.	n.m.	22%

		% Ni	
ACIDE	1999	2999	
HCl 12M			5999
HCl 2M			
HNO ₃			
H ₂ SO ₄			
EAU RÉGALE			20%

n.m : non mesuré

8.23
1999 : MISE EN SOLUTION DANS DIFFÉRENTS ACIDES

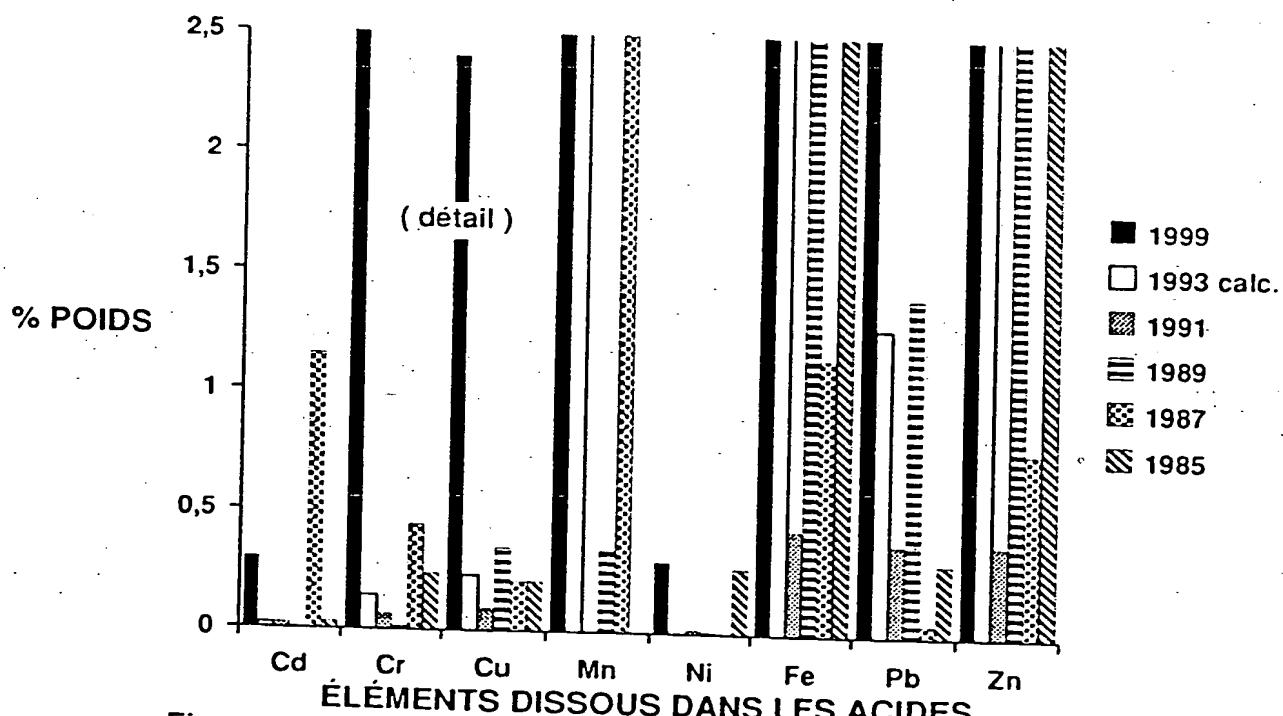
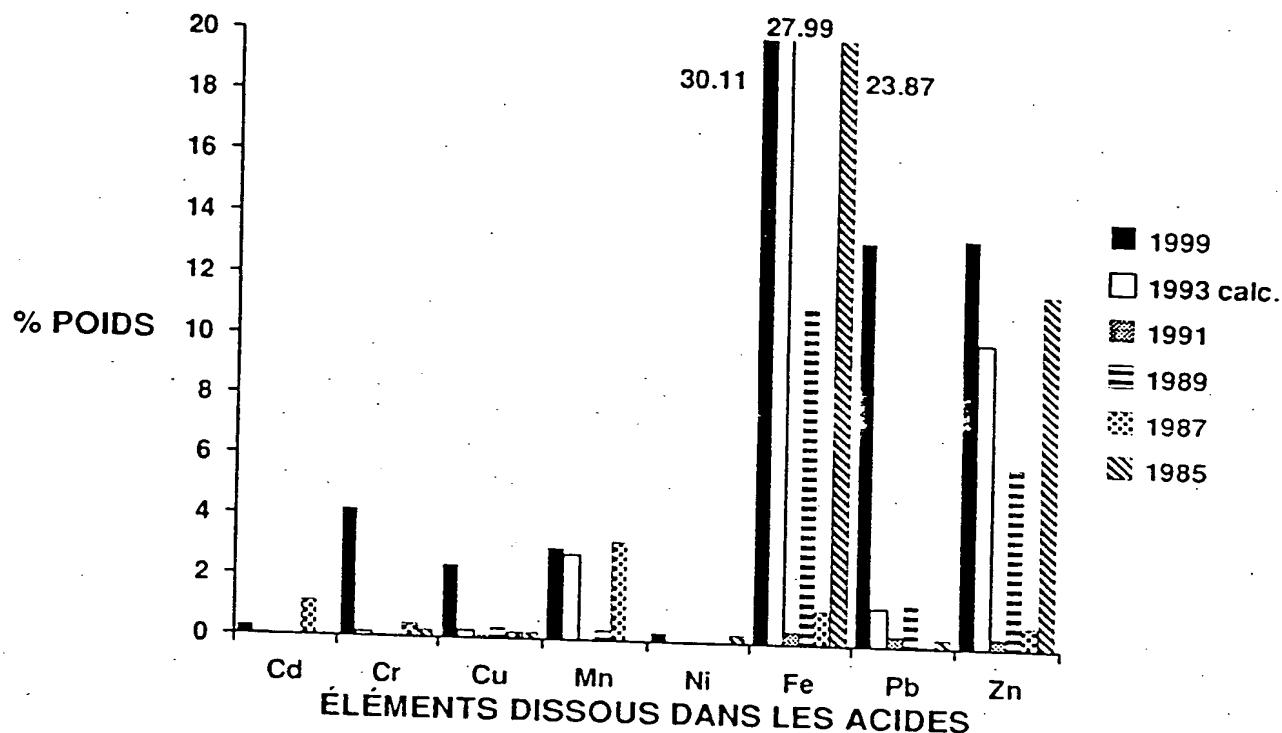


Figure 8.11 Mise en solution dans les acides. Compagnie B

8.24
2999 : MISE EN SOLUTION DANS DIFFÉRENTS ACIDES

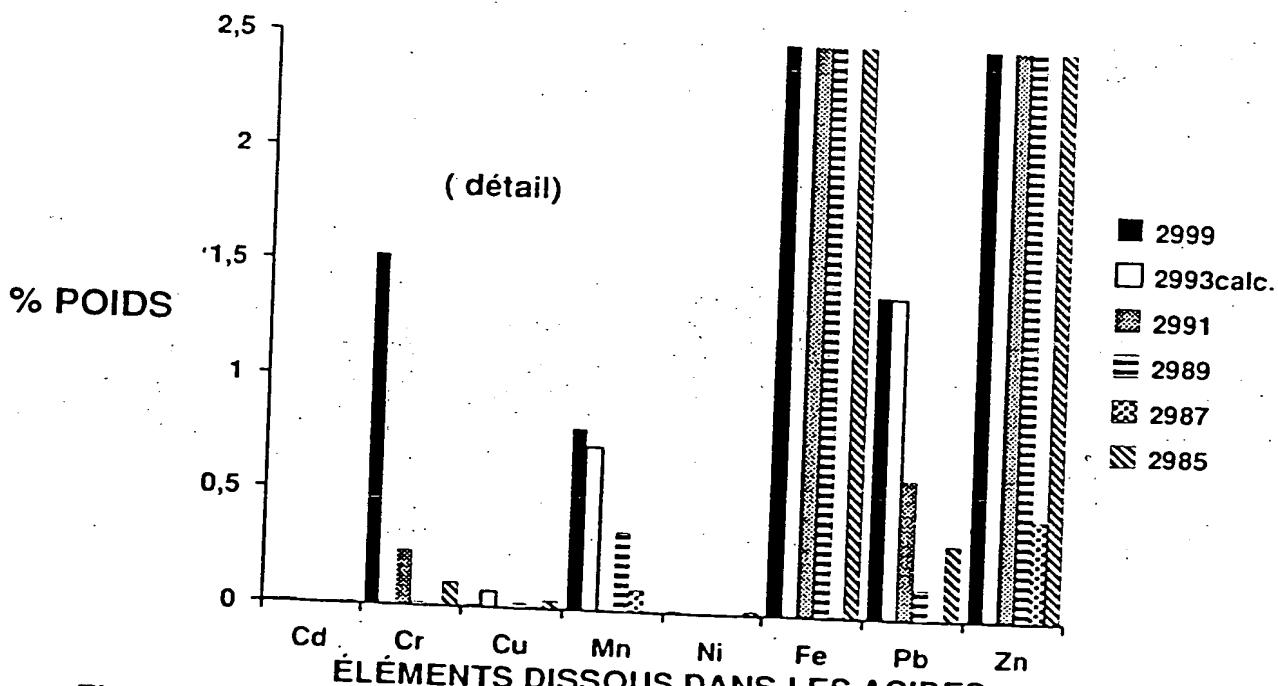
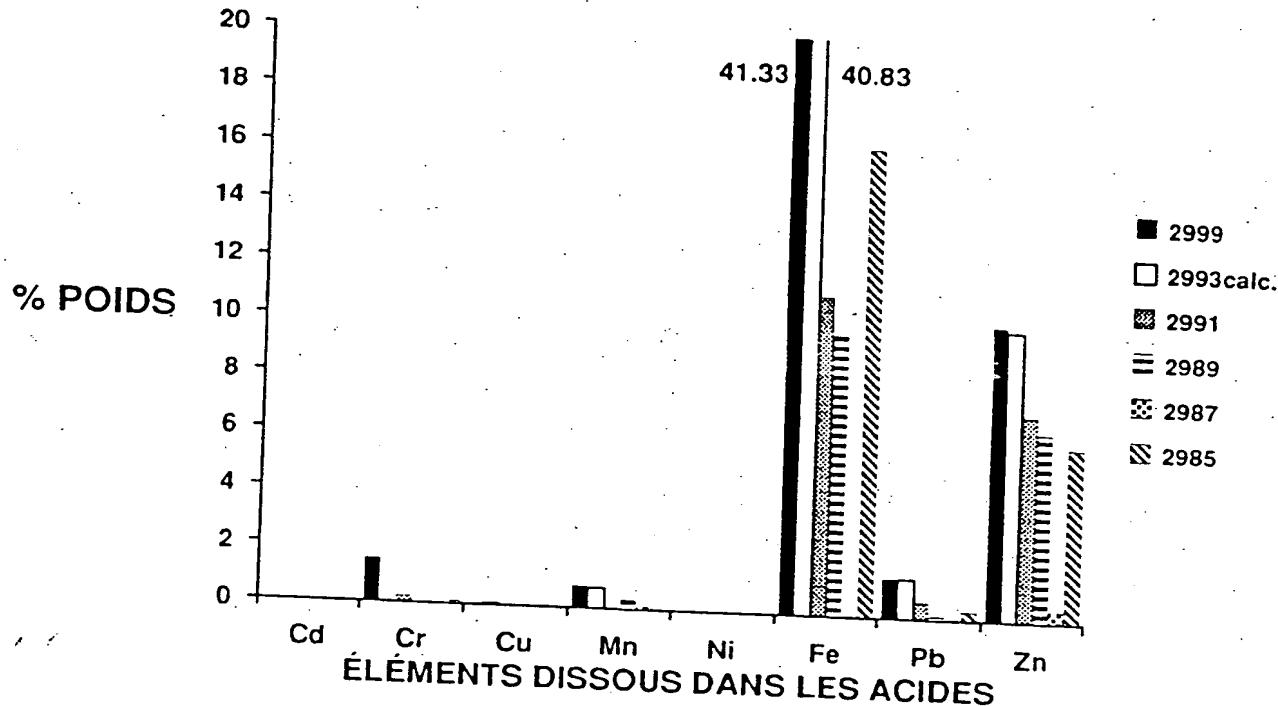


Figure 8.12 Mise en solution dans les acides. Compagnie A

8.25

5999 : MISE EN SOLUTION DANS DIFFÉRENTS ACIDES

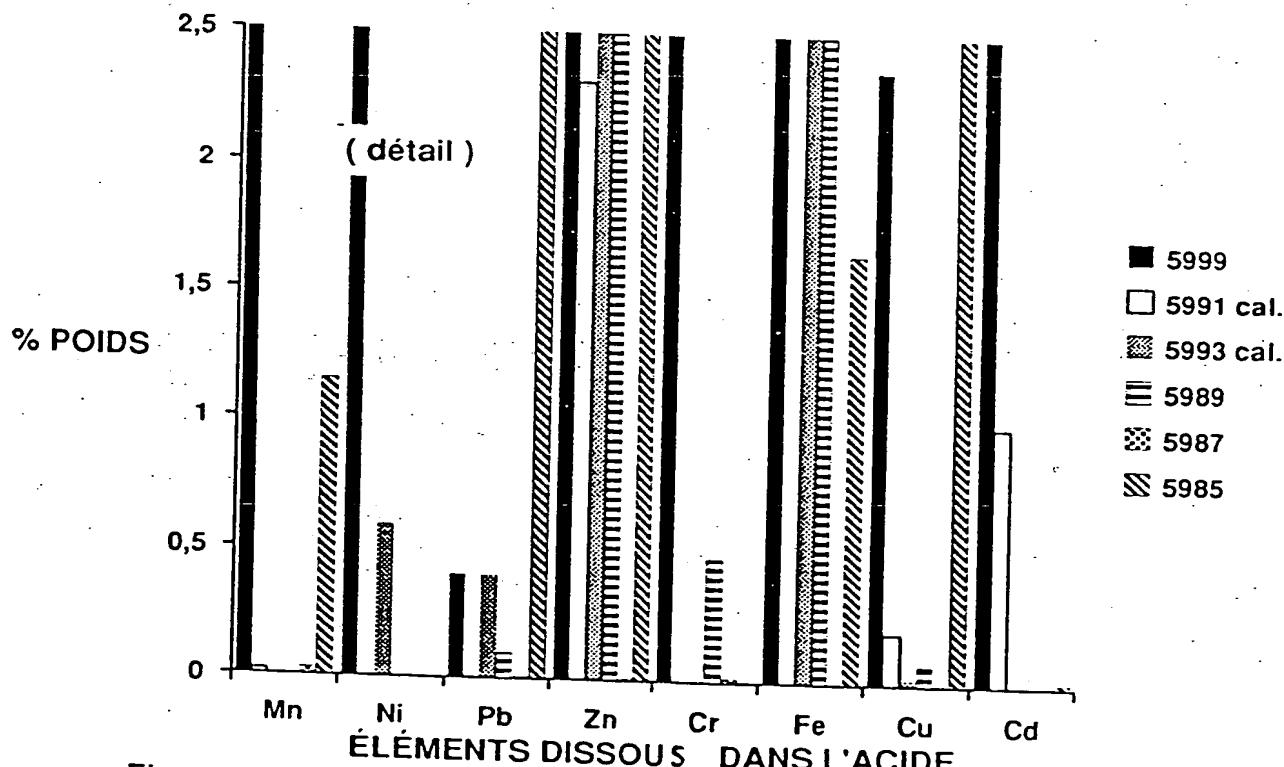
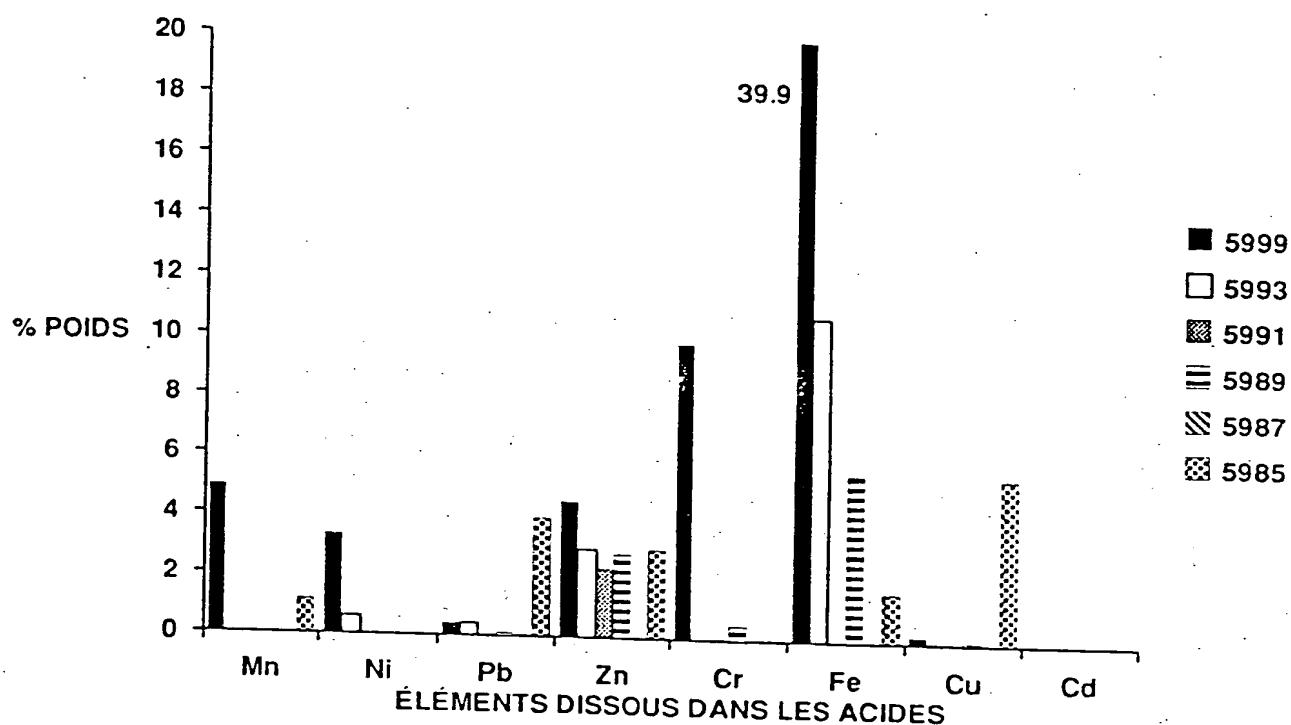


Figure 8.13 Mise en solution dans les acides. Compagnie C

poussières et l'acide nitrique concentré en fait autant pour les poussières no. 1999. Le cadmium se concentre fortement dans le liquide acide.

L'efficacité des acides varie avec la source des poussières: les plus efficaces sont H_2SO_4 pour la poudre 1999, HCl 12M pour la poudre 2999 et l'eau régale pour la poudre 5999. Seule la poussière 1999 libère entièrement le Cr dans l'acide sulfurique concentré. Cet élément ne se dissout dans l'acide chlorhydrique 2M qu'à 40-50 % pour les poudres 5999 et 2999. Le manganèse des poussières 5999 n'est extrait que très partiellement (22 %) dans l'eau régale. L'acide chlorhydrique 12M est le plus efficace sur l'échantillon 1999 (100 %) et 2999 (87 %). Le nickel ne peut être dissous dans aucun de ces acides aux concentrations indiquées.

Les tests d'attaque acide montrent que la plupart des éléments présentent des réponses très différentes au même traitement. Les seules exceptions sont le fer et le plomb toujours lessivés dans un acide. La grande variété des phases identifiées pour chacune des poussières provenant des différentes aciéries explique l'hétérogénéité des résultats de dissolution. Même les poussières d'acier au carbone qu'on supposerait semblables, présentent des résultats de dissolution (Zn, Cd, Cr) assez différents qui s'expliquent par l'abondance de phases complexes (ferrites) solubles à différents degrés dans les acides.

En conclusion, les résultats pour une lixiviation à l'acide HCl 2 M montrent que cette attaque offre un potentiel de nettoyage pour la poudre de certains métaux et oxydes pénalisants. Le résidu serait constitué essentiellement de ferrites stables qui pourraient être valorisées. Ce pré-traitement s'ajoute au nombre de scénarios possibles dans l'élaboration d'un train technologique pour le recyclage des poussières d'aciérage:

Il appert que tout traitement acide extractif sur les poussières devrait être conçu spécifiquement pour les poussières d'une aciérie, en considérant une stabilité chimique et minéralogique qui n'est pas encore complètement démontrée. Par ailleurs, ces essais ont été menés exclusivement sur des poussières provenant des dépoussiéreurs; les résultats pourraient toutefois varier pour les poussières entreposées en tas.

8.4

Traitements thermiques des poussières

Des chauffages simples à l'air libre à haute température pendant quelques heures ont été faits dans le cadre de la présente recherche pour déterminer le comportement des poussières au feu. Les variables ciblées par ces essais étaient les suivantes:

- changement de couleur
- changement morphologique
- sublimation et déposition
- perte de poids et identification des pertes.

Des échantillons de poudre de 10g, pesés au milligramme près et déposés dans des creusets de porcelaine, ont été chauffés à une température de 1000°C pendant une période de deux heures. Afin d'éviter l'adsorption d'eau, les échantillons ont ensuite été refroidis dans un dessicateur à la température ambiante avant d'être pesés à nouveau.

Les résultats de ces essais diffèrent sensiblement selon les aciéries considérées et par conséquent selon leur composition et les phases chimiques présentes.

Les tableaux 8.7, 8.8 et 8.9 résument toutes les observations notées relativement aux changements de couleur observés dans la poudre, aux couleurs de la diffusion sur les parois du creuset, à la morphologie, au frittage et à d'autres remarques sur les caractéristiques physiques.

Les principales observations en terme de couleur, de morphologie, de sublimation et déposition peuvent être résumées ainsi pour chacune des aciéries considérées:

Aciérie A. - Les poudres après la chauffe montrent des teintes plutôt rougeâtres qui correspondent à l'oxydation du fer par l'air lors de la chauffe.

De plus, ces poudres ont fréquemment développé une qualité de frittage supérieure. Le terme frittage est utilisé pour signifier une fusion complète ou partielle des fines particules en fragments plus grossiers ou plus indurés. Le frittage a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) et confirme un changement de morphologie par croissance de certaines fines particules après le traitement thermique. Ce phénomène de frittage d'apparence métallique peut traduire des changements de phases

de même que des changements chimiques qui pourraient améliorer l'efficacité de la séparation magnétique. Cette dernière observation n'a cependant pas fait l'objet de vérification en laboratoire.

Ces échantillons ont aussi développés à la surface des croissances de fibres jaunâtres translucides. Ces cristaux ont été subséquemment analysés et identifiés au MEB comme étant du ZnO (zincite). L'explication de ce phénomène est reliée à la présence du zinc métal qui est volatilisé et immédiatement oxydé au contact de l'air en ZnO pour être éventuellement condensé à la surface sous la forme de fibres.

Cette observation ajoute au scénario de traitement ou prétraitement pour cette aciéries puisqu'une simple chauffe réduirait la quantité de zinc d'environ 50 %.

Aciérie B. - Après le chauffage, des couleurs aux teintes de brun foncé à noir indiquant peu ou pas d'oxydation ont été observées pour ces échantillons. Ces observations correspondent de fait aux analyses chimiques du fer et ses états d'oxydation.

Malgré une concentration plus élevée en zinc, très peu d'échantillons ont développé des fibres de zincite. Seules les poudres provenant du dépoussiéreur B ont développé cette texture. D'ailleurs la présence de fibres correspond à des valeurs anormales en Zn et en Ca pour ces échantillons. Ces observations s'harmonisent assez bien avec les résultats de la caractérisation à cet endroit, montrant un état d'oxydation plus poussé pour ces poussières et se traduisant par la présence plus marquée des phases spinelles stables et moins de phases métalliques et de fibres de zincite.

Aciérie C. - Les poudres dénotent peu de changements de couleur; elles demeurent dans les teintes foncées à noir. Celles-ci n'ont subi que très peu de frittage et aucun changement morphologique n'a été noté à la surface. En somme, les poudres n'ont montré aucune modification significative lors de ces essais.

Les tableaux 8.7, 8.8 et 8.9 font également correspondre les observations qualitatives précitées avec les variations en poids à chacune des aciéries.

Il en ressort les observations suivantes:

Tableau 8.7 Mesure de perte au feu. Compagnie A

NO ÉCHANTILLON	% PERTE	COULEUR	FRITTAGE	REMARQUES
2999	1.24	OX/RÉD.	FRITTÉ	BILLES MÉTALLIQUES
2999	2.7	OX/RÉD.	FRITTÉ	5 GALLONS/D8992
2999	3.33	BRUN FONCÉ	PEU	
2999	1.41	NOIR	FRITTÉ	MX BLANCS AU FOND
2999	2.7	OX./RÉD.	FRITTÉ	
moyenne, 2999	2.28			
DÉPOUSSIÉEUR				
2022	GAIN 1.13			FIBRES, PEU D8995.DÉBUT
2023	GAIN 2.69	RÉD.	TRES FRITTÉ	BILLES MÉT./DENSE D8995.FIN
2041	1.27	OX/RÉD.	FRITTÉ	FIBRES, LONGUES, PEL D9478.DÉBUT
2042	1.62	OX/RÉD.	NON	MÉTAL AU FOND D9478.FIN
2070	0.95		FRITTÉ	POINTS BLANCS D9481.DÉBUT
2071	0.05	OX./RÉD	FRITTÉ	BILLES MÉTALLIQUES D9481.FIN
MOYENNE	0.97			
TAS				
3004	5.62			FIBRES, PEU
3008	7.31	OX.	PEU FRITTÉ	FIBRES, MOY.
3016	6.77	ROUGE		FIBRES, PEU COLLÉ
3021	4.73			
3027	6.17	FONCÉ	FRITTÉ	FIBRES, GRAINS
3033	5.01			FIBRES, MOY.
3037	5.86			FIBRES, MOY.
3044	7.48	FONCÉ		FIBRES, SURFACE
3050	8.43	ROUGE	NON	NON
3056	8.57	ROUGE		FIBRE, COLLÉ
3056	9.54	NOIRE	FRITTÉE/DURE	FIBRES
3056	8.94		FRITTÉ	FIBRES
3065	3.88		FRITTE	FIBRE, fond
3067	8.9	BRUN-NOIR	NON	
MOYENNE	7.6			

'RED.- FONCÉE

'OX.- BRUN-ROUGE

8.30

Tableau 8.8 Mesure de perte au feu. Compagnie B

NO ÉCHANTILLONS	% POIDS PERD.	OX. / RÉD.	FRITTAGE	REMARQUES	POSTE D'ÉCHANTILLONNAGE
1999	0.312	BRUN FONCE			A
1999	4.4	BRUN FONCÉ	NON	PEU COLLÉ	A
DÉPOUSIÉEUR					
1000	15.89		NON	PEU COLLÉ. BLEU	A
1001	15.91		NON	PEU COLLÉ. FIBRES	B GRIS
1002	5.28			DENSITÉ ÉLEVÉE	B GRIS
1010	3.97	NOIR/RCUGE		COLLÉ	C BRUN
1022	5.72	NOIR/BRUN	NON		A
1025	4.23	NOIR/BRUN	NON	PART. JAUNES	A
1043	3.63	FCNCÉ	PEU	NCN COLLÉ	GRIS
1044	15.79	NCIR	PEU	FIBRES JAUNES.	GRIS
1044	3.79	NOIR/VIOLET	NON		C
1048	3.63	NOIR	PAS FRITTÉ	PAS COLLÉ	C
MOYENNE	5.71	BRUN/ROUX	NON	PEU COLLÉ	A
TAS	7.6				
0002	10.32	OX/RÉD.	NON	NON COLLÉ	
0007	7.02				
0009	7.03	RÉD.	PEU FRITTÉ	COLLE AU CREUSET	
0017	5.55			COLLE AU CREUSET	
0020	1.081			PEU COLLÉ	
0023	8.82	RÉD.	TRES FRITTÉ	CREUSET VERT	
0032	9.23		NON	NON	
0030	8.92			PEU COLLÉ	
0042	1.152				
0042	1.124				
0044	1.11				
0049	1.089	TRES RÉD.		PEU COLLÉ	
MOYENNE	7.82	RÉD.		COLLÉ	
TAS/PROFONDEUR					
0150	10.29	ROUGE	NON	NON, BLEU, CROUTE	
0151	7.38	RÉD.	NON	NON, BLEU	
0152	7	OX/RÉD.	NON	NON, BLEU	X SUR CARTE

*réd.=couleur foncée

*ox.= couleur brun-orangee

Tableau 8.9 Mesure de perte au feu: Compagnie C

NO ÉCHANTILLON	% PERTE POIDS	COULEUR	FRITTAge	REMARQUES	POSTE D'ÉCHANTILLONNAGE 5 GALLONS
5999	0,87		RÉD.	FRITTE	
5999	0,83		RÉD.	FRITTE	NON COLLÉ
MOYENNE	0,85				
TAS					
4001	0,15		RÉD.	NON	COLLÉ
4005	2,6		GRIS/NOIR	MOY.	NON
4014	0,52		RÉD.	NON	BLEU
4018	1,11		RÉD.	NON	PEU COLLÉ
4022	1,51		RÉD.	NON	COLLÉ
4021	0,58		RÉD.	NON	COLLÉ
4024	0,81		OX./RÉD.	NON	PEU COLLÉ
MOYENNE	0,967				
DÉPOUSSIÉEUR					
5000	5,7		RÉD.	TRES FRITTE	#300,DÉBUT CHARGEMENT
5002	0,63		NOIR/VIOLET	NON	BILLES MÉTALLIQUES #300,FIN CHARGEMENT
5009	GAIN,0,31		NOIR	PEU	JAUNE VANADIUM 400,DÉBUT CHARGEMENT
5011	GAIN 2,69		BRUN/ROUX	PEU	400,MILIEU CHARGEMENT
MOYENNE					

- à l'aciérie A, la moyenne de perte à 7.6 % pour les tas est beaucoup plus élevée que la moyenne des dépoussiéreurs à 0.97 %; ceci indique une hydroxylation des tas;

Certains échantillons des dépoussiéreurs ont accusé des gains de poids soulignant l'oxydation du fer métallique et ferreux.

L'échantillon référence no. 2999 provenant d'un dépoussiéreur semble anormal avec une valeur de 2.28 % en perte. Cette valeur est plus élevée que les autres échantillons des dépoussiéreurs. La différence de 1.3 % est associée à l'eau adsorbée puisque cet échantillon n'a pas été préalablement chauffé à l'étuve comme les autres échantillons des dépoussiéreurs;

- à l'aciérie B, les échantillons montrent très peu de différences entre les pertes des tas et les pertes des dépoussiéreurs. Ceci est en accord avec la caractérisation des phases en spinelle stable et plus difficilement hydrolysable.

Certains échantillons des dépoussiéreurs possèdent des valeurs élevées en perte de poids et dans tous les cas ces échantillons ont été prélevés dans la section B du système de ventilation de l'aciérie. Ces échantillons sont à tous points de vue très différents en couleur, en composition, en phase minéralogique avec une prédominance de carbonate de calcium. La dissociation des carbonates peut expliquer ces pertes;

- à l'aciérie C, les pertes mesurées sur les tas sont beaucoup plus faibles que celles des deux endroits précédents avec une valeur moyenne de 0.96 %. Les valeurs obtenues pour les dépoussiéreurs sont plus variables montrant autant de gain que de perte avec une moyenne de 3.17 %.

L'interprétation des variations en poids après un traitement thermique est complexe pour des échantillons dénotant une histoire aussi différente que les poussières d'aciérage. Cette interprétation doit être faite à l'aide d'une caractérisation globale incluant les analyses chimiques, la diffraction et l'analyse thermique différentielle. La difficulté d'interpréter les résultats vient du fait que la valeur quantitative mesurée par la

perte de poids est la résultante finale d'une série de réactions qui se sont juxtaposées dans un ordre dicté par les variables de la chauffe et des phases initialement présentes. Les pertes de poids sont généralement causées par la perte:

- en eau d'adsorption ou hygroscopique;
- en OH ou eau constitutante des hydroxydes;
- simple des volatils (Cl,F,Zn etc...);
- associée aux combustions (carbone et hydrocarbures);
- reliée aux dissociations (carbonates, sulphates etc).

Les gains de poids sont associés à l'oxydation et à l'hydratation.

Les figures 8.14, 8.15 et 8.16 illustrent les corrélations les plus évidentes entre une augmentation de poids et l'augmentation des concentrations en Zn, Ca, Na et K à l'aciérie A.

Les diagrammes indiquent clairement deux provenances distinctes: le dé poussiéreux et le tas. Les poussières de tas dénotent systématiquement des variations en poids supérieures à celles des dé poussiéreux. Cette relation est corrélée à l'oxydation et à l'hydratation des métaux. De plus, les diagrammes indiquent des corrélations positives avec le zinc, le calcium et les alcalins.

Les diagrammes apparaissant aux figures 8.17, 8.18 et 8.19 n'indiquent pas les mêmes corrélations pour l'aciérie C. Ils supportent un lessivage des éléments avec une diminution des concentrations des éléments chimiques du dé poussiéreux vers les tas sans perte de poids évidente.

Aucune corrélation simple et évidente n'a pu être mise en évidence à l'aciérie C. Les poussières à cet endroit sont caractérisées par une oxydation plus complète; elles sont donc plus stables et résistantes aux transformations.

8.34

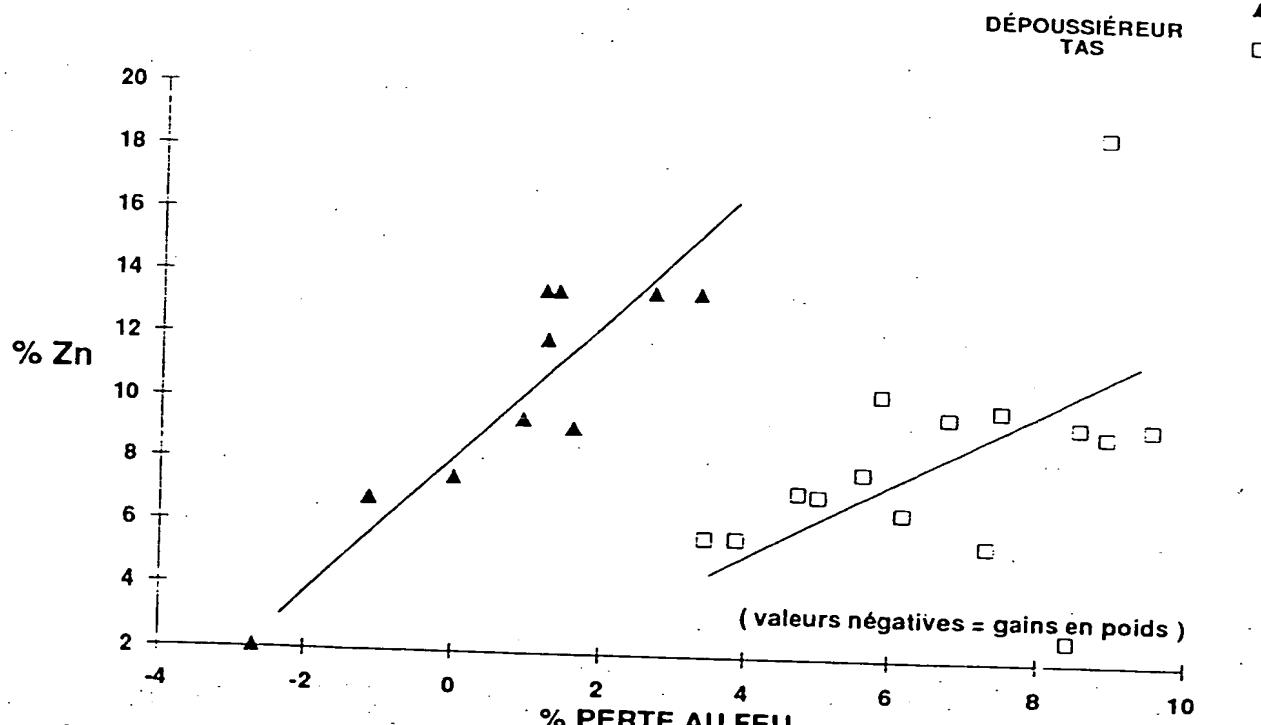


Figure 8.14 Perte au feu vs zinc. Compagnie A

8.35

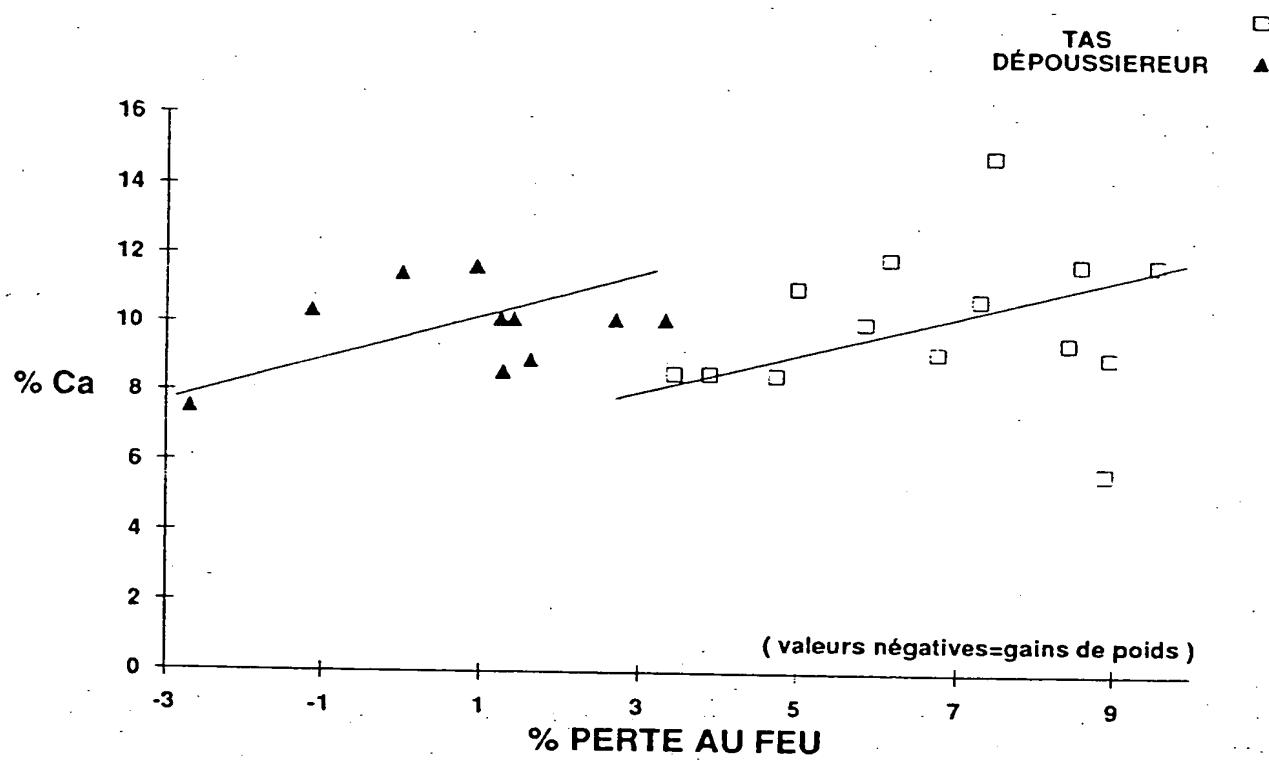


Figure 8.15 Perte au feu vs calcium. Compagnie A

8.36

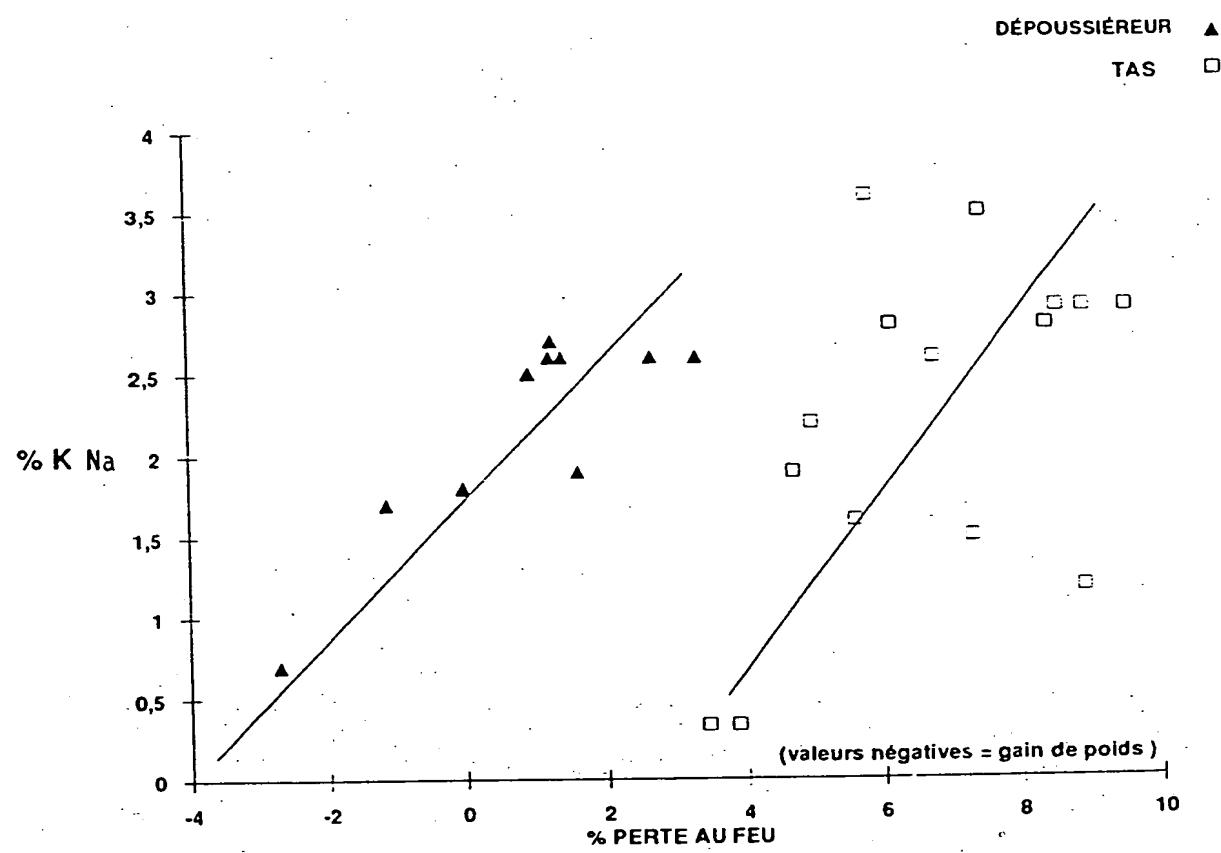


Figure 8.16 Perte au feu vs K, Na. Compagnie A

8.37

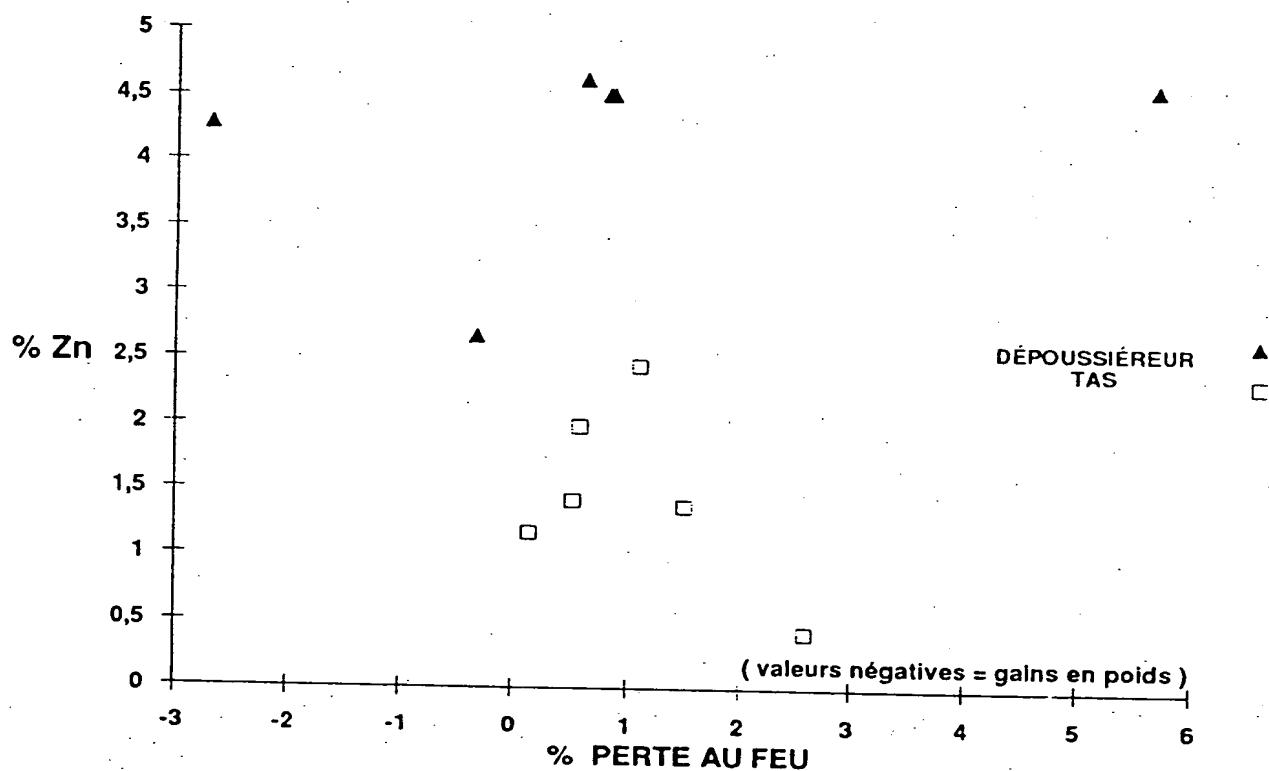


Figure 8.17 Perte au feu vs zinc. Compagnie C

8.38

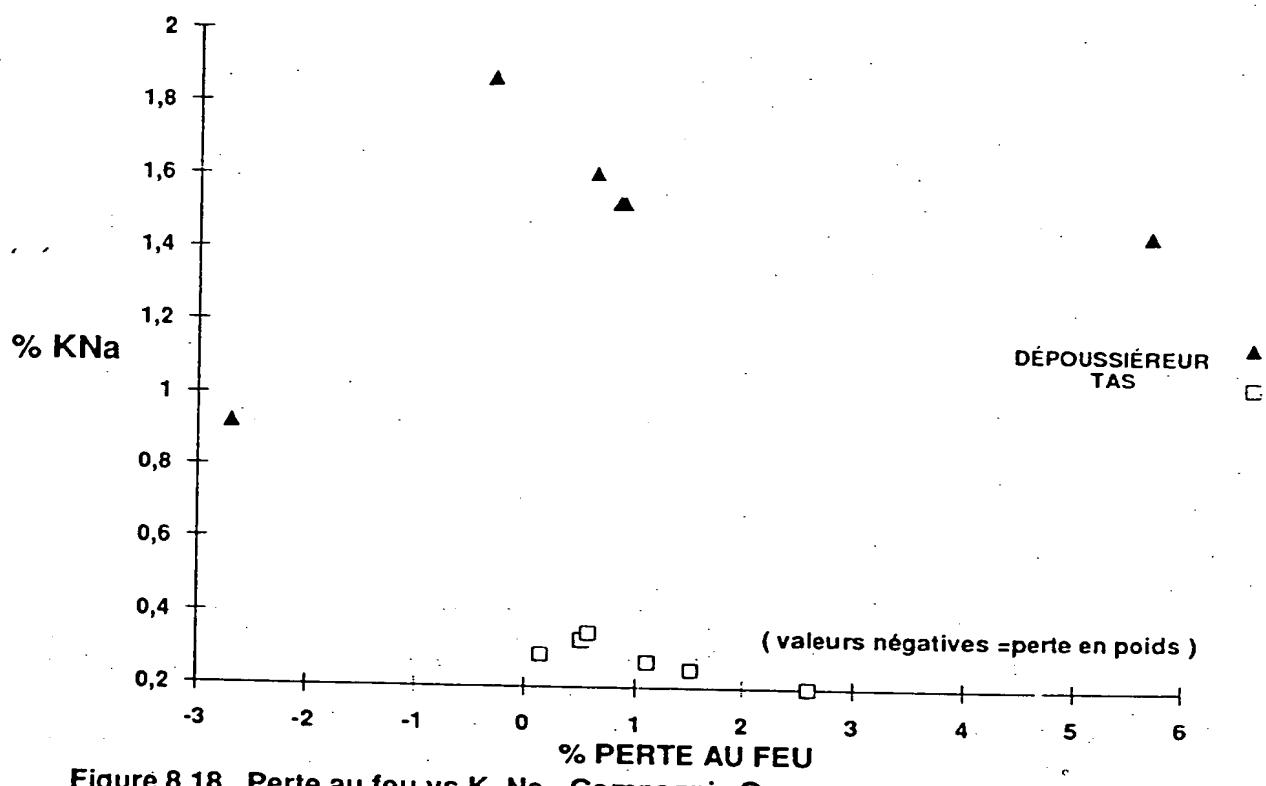
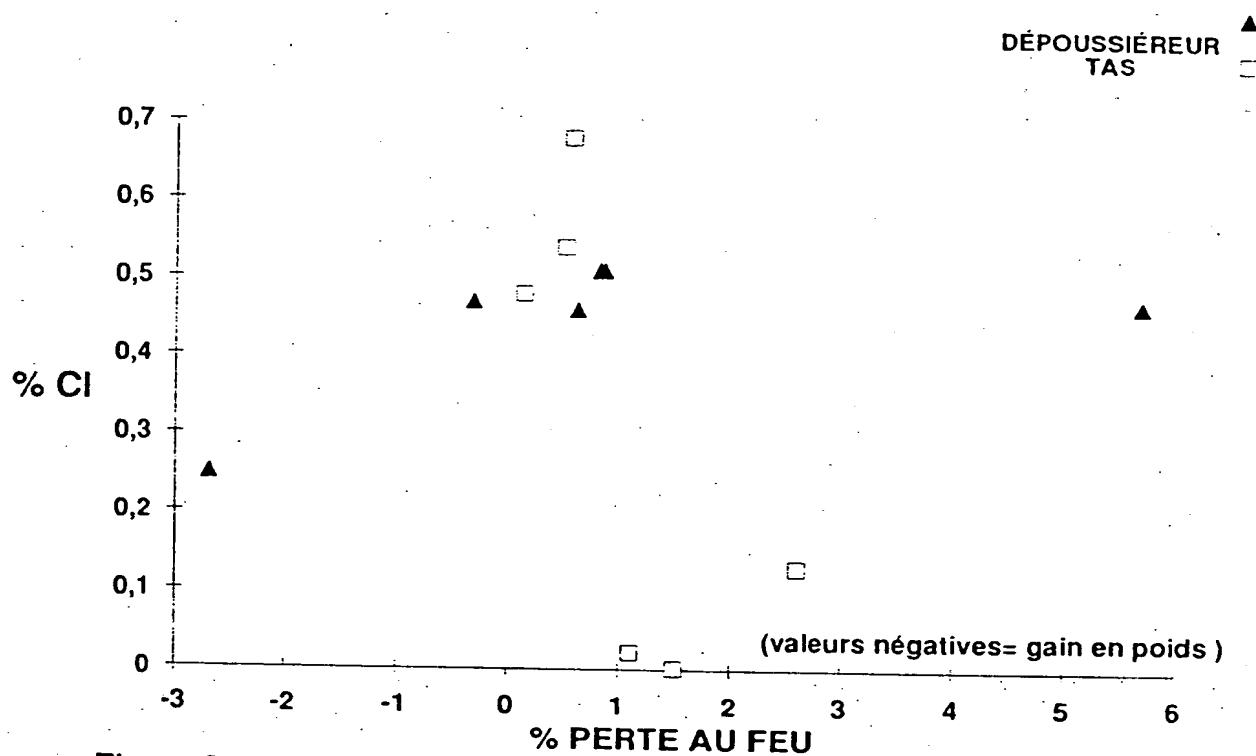


Figure 8.18 Perte au feu vs K, Na. Compagnie C

8.39



En conclusion, les traitements thermiques ont démontré qu'il était possible de purifier la poudre de son contenu en zinc et en plomb, à des températures appropriées, étant donné qu'un fort pourcentage de ces éléments étaient sous une forme métallique, oxydes simples et chlorures. L'autre fraction de ces mêmes éléments a été préalablement stabilisée dans la structure des ferrites qui n'est pas affectée par ce type de traitement thermique. Une fois que les cristaux d'oxydes de zinc et de plomb sont physiquement séparés de la poudre, cette dernière peut être entreposée à long terme ou recyclée.

8.5. Traitement par lavage adapté

La séparation particulaire des poussières est souhaitable en autant qu'on puisse les isoler par classes distinctes: chimique, granulométrique ou minéralogique. La taille sous-micronique et les charges de surface induisent une agglomération "tendre" maintenue par de faibles liens électrochimiques.

Des tests de séparation par lavage ont été réalisés dans le cadre du présent projet de recherche. Ces méthodes peu coûteuses n'ont jamais été testées sur les poussières d'aciérage. Le procédé aqueux de séparation utilisé isole les espèces minéralogiques tant par sédimentation en couches distinctes que par dissolution de certains composés. Des additifs commerciaux génèrent une énergie de surface différentielle selon les minéraux en présence.

Typiquement lors de la séparation en bêcher, trois zones distinctes peuvent être identifiées: au fond, on rencontre une zone riche en magnétite; au centre, une zone riche en ferrite et en surface, un liquide où se concentrent les éléments K, Na, Cl, Cd, Pb, Zn et Ca.

Ces premiers essais de laboratoire montrent une voie complètement inédite de séparation qui devrait faire ultérieurement l'objet d'essais détaillés en laboratoire pour permettre son plein développement.

9.1

9 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La présente étude sur les poussières d'aciérage comportait les trois volets suivants:

- une caractérisation des phases chimiques solides des poussières;
- une revue des technologies actuellement disponibles pour le traitement et la valorisation des poussières;
- des essais en laboratoire portant sur différentes technologies de traitement des poussières d'aciérage.

Le but principal visé par le projet de recherche était d'identifier les technologies et les procédés de traitement ou de valorisation applicables aux poussières d'aciérage générées par des aciéries de la région de Sorel-Tracy. L'appréciation de ces technologies et procédés devait par la suite être effectuée en tenant compte à la fois des impératifs techniques, environnementaux et économiques dans un contexte québécois. De nouvelles voies ou solutions potentielles de traitement ou de valorisation pouvaient également être proposées. A cet effet, des essais sur les techniques de séparation des phases cristallines ont été effectuées par les chercheurs universitaires responsables du projet.

Aux États-Unis, les scénarios de traitement des poussières d'aciérage sont déjà connus et appliqués; la plupart sont basés sur la récupération des métaux. Les poussières générées par les entreprises américaines ont généralement une teneur élevée en zinc supérieure à 15 %. La production annuelle de ces poussières aux États-Unis est également très élevée et se compte en terme de centaines de milliers de tonnes par année pour l'ensemble du secteur des aciéries.

Ainsi, la situation observée aux États-Unis diffère énormément de celle des aciéries québécoises en regard de la qualité et de la quantité des poussières générées. Les conclusions et recommandations qui suivent découlent de ces constatations.

9.1 Conclusions

Suite aux résultats obtenus au cours de cette première phase d'étude, les conclusions suivantes peuvent être formulées:

9.2

• *Caractérisation des poussières d'aciérage générées quotidiennement*

L'étude montre que les poussières générées quotidiennement présentent des caractéristiques chimiques très différentes pour les trois entreprises participantes.

Dans le cas des poussières issues de la production d'acier doux, les poussières de l'aciérie A sont assez pauvres en Zn (13,7 %) avec une quantité de 20 000 tonnes annuellement. Celles de l'aciérie B sont plus riches en Zn (17,2 %) avec cependant une quantité annuelle de seulement 5000 tonnes.

Les poussières d'acier inoxydable de l'aciérie C sont très différentes avec des teneurs en Ni de 3 %, en Cr de 8,5 % et de seulement 4,5 % en Zn.

La minéralogie du zinc dans l'ensemble de ces poussières est essentiellement contrôlée par un spinelle (la franklinite), le zinc métal et la zincite.

Cette relation de phases minéralogiques est importante car elle identifie les spinelles comme étant des phases stables et non polluantes représentant 90 % en volume des poussières générées par les aciéries de la région de Sorel-Tracy.

La fraction contaminante est quant à elle constituée de phases chimiques diverses de zinc métal, oxydes, chlorures, sulfures de plomb, de cadmium et autres.

Ainsi toute technologie ou procédé de traitement envisagé pour les poussières d'aciérage de la région de Sorel-Tracy devrait être en mesure d'extraire ou d'agir spécifiquement sur ces phases chimiques polluantes. Ces poussières pourraient alors être éventuellement considérées non pas comme résidus industriels dangereux mais comme matières valorisées utilisées par exemple dans la fabrication de produits nécessitant des poudres ultra-fines de ferrite et de magnétite.

Rappelons que les technologies ou procédés possiblement applicables doivent répondre à des critères techniques, environnementaux et économiques dans un contexte québécois.

9.3

- *Caractérisation des poussières d'aciérage entreposées en tas*

Les poussières entreposées en tas sur le site de chacune des aciéries québécoises sont en général similaires au point de vue chimique à celles générées quotidiennement et respectivement par chacune d'elles.

Une particularité est notée à l'aciérie A où on remarque un net enrichissement du tas en calcium et en fer et un appauvrissement en zinc, en silice et en halogènes.

- *Inventaire technologique des procédés disponibles*

Différentes technologies et de nombreux procédés de recyclage, de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie sont actuellement en utilisation ou en développement pour le traitement ou la valorisation des poussières d'aciérage au Québec, au Canada ou à l'étranger.

Les procédés de recyclage permettent à la fois de recycler le fer contenu dans les poussières d'aciérage et d'augmenter la teneur en zinc dans les poussières résiduelles. Pour se faire, il s'agit que le nombre de passes des poussières dans le four soit augmenté jusqu'à ce que la concentration en zinc atteigne une valeur la plus élevée possible sans pour autant nuire au bon fonctionnement du four. Une teneur en zinc supérieure à 25% peut, semble-t-il, être obtenue dépendamment du nombre de passes dans le four.

Ce double effet de récupération du fer et d'augmentation de la concentration en zinc et autres métaux lourds possible implique cependant des coûts élevés. Ces coûts sont attribuables notamment à la répétition constante de certaines manipulations et opérations nécessaires à la remise des poussières dans le four de même qu'à la gestion appropriée de poussières résiduelles à fortes teneurs en zinc et autres métaux lourds.

Les coûts inhérents à ce procédé en plus de certains problèmes techniques encore à résoudre semblent avoir freiné son développement en Amérique du Nord. Dans

9.4

le cas des aciéries québécoises, cette technologie sera difficilement applicable étant donné la faible concentration initiale de zinc dans les poussières.

La présente étude a inventorié certains procédés pyrométallurgiques susceptibles d'être adaptés à la problématique des poussières de la région de Sorel-Tracy. Les coûts de ces procédés comme la plupart des autres procédés pyrométallurgiques sont estimés actuellement entre 200\$ et 300\$ la tonne ce qui apparaît trop élevé en regard des critères économiques considérés. Plusieurs de ces procédés opèrent sur une base commerciale avec une capacité de beaucoup supérieure aux besoins actuels et futurs des aciéries du Québec.

Les procédés pyrométallurgiques de Davy-McKee, Plasmadust et Elkem sont actuellement en phase développement et pourraient permettre de traiter des quantités limitées de poussières tout en permettant une certaine polyvalence pour d'autres résidus.

L'éventualité que les procédés Davy-McKee et Plasmadust puissent être utilisés sur une base individuelle pour répondre aux besoins particuliers de chacune des aciéries ou encore qu'ils puissent être appliqués à l'instar du procédé Elkem, à d'autres problématiques de gestion des résidus, représente un intérêt évident en termes environnemental et économique. D'autres procédés pyrométallurgiques présentement en développement pourraient aussi s'avérer efficaces à moyen terme (ex. LTEE).

~~Tous les procédés hydrométallurgiques sont à l'étape laboratoire ou usine-pilote; leur fiabilité technologique reste à démontrer à l'échelle industrielle. Les coûts de traitement estimés seraient similaires aux procédés pyrométallurgiques.~~

Les résultats de caractérisation des poussières d'aciérage de même que les informations et les observations colligées sur les opérations de diverses entreprises participantes au projet ainsi que sur les nombreux procédés de recyclage, de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie considérés, ont laissé entrevoir de nouvelles possibilités technologiques de traitement ou de valorisation des poussières.

Les domaines des pigments-peinture, des céramiques, des agrégats, des additifs dans le ciment, des bétons ainsi que de la métallurgie des poudres sont autant de nouvelles avenues où les poussières d'aciérage pourraient susciter un intérêt et

9.5

trouver des applications concrètes, à des conditions économiques acceptables pour les aciéries et les éventuels utilisateurs de ces poussières.

- ***Valorisation des poussières d'aciérage***

Les résultats de caractérisation des poussières ont orienté les essais de laboratoire vers une séparation ou un nettoyage des poussières. Cette démarche faisait en sorte de mettre l'emphase sur la valorisation potentielle de la fraction stable des spinelles qui représentent 90 % du volume des poussières d'aciérage de la région de Sorel-Tracy.

Trois méthodes susceptibles de nettoyer les poussières par séparation physique et chimique ont été identifiées au cours de la présente étude:

- la séparation magnétique en phase liquide à l'aide d'un dispersant approprié et/ou traitement thermique suivi d'une séparation magnétique en milieu sec;
- une lixiviation préférentielle à l'acide chlorhydrique dilué des phases polluantes de la poussière (zinc métal, zincite, sulfures etc...);
- un lavage adapté de nature physico-chimique qui entraîne la séparation et une double récupération des phases polluantes (Zn, Pb, Cd, Na, K, Cl et S) et des phases valorisantes (les ferrites et magnétite).

Les résultats préliminaires indiquent que la dernière méthode précitée offre un meilleur potentiel d'application et d'efficacité que les deux autres méthodes mentionnées. Cette technologie douce conçue et étudiée dans le cadre de la présente recherche est novatrice et s'avère possiblement brevetable et exportable. La poursuite des travaux de recherche et de développement permettra de mieux définir les conditions d'opération et les résultats obtenus avec cette nouvelle approche.

Les trois aciéries produisent des poussières sous-microniques dont 40-50 % sont des ferrites et 40-50% de la magnétite, mais associés à des éléments polluants. Il est nécessaire de démontrer dans une phase ultérieure la faisabilité et l'efficacité d'un nettoyage des poussières et de préciser les utilisations de celles-ci.

9.6

L'une ou l'autre de ces nouvelles méthodes pourrait ainsi constituer la solution adéquate pour les poussières de la région de Sorel-Tracy, avec sa diversité de composition et son faible tonnage.

9.2 Recommandations

Suite à la réalisation du présent projet de recherche, les recommandations suivantes sont formulées:

à court terme:

- éviter de mélanger les poussières d'aciérage provenant de différentes sources de production de même qu'avec tout autre résidu industriel;
- privilégier une approche favorisant la poursuite de la recherche et du développement de différents procédés de traitement ou de valorisation par les promoteurs et utilisateurs éventuels intéressés à évaluer précisément le potentiel d'application de leur procédé respectif en regard d'une situation spécifique à une aciéries ou de l'ensemble de la problématique des poussières d'aciérage au Québec; la possibilité d'utiliser ces procédés comme solution possible à d'autres problématiques devrait être considérée;
- encourager la recherche et le développement de nouvelles voies de solution visant la valorisation des poussières en vue de nouvelles applications potentielles telles que les pigments-peinture, les céramiques, les agrégats, les additifs dans le ciment, les bétons, la métallurgie des poudres, etc.;
- faciliter les conditions de partenariat entre les aciéries, les promoteurs de technologies et les milieux gouvernemental et de la recherche (université, centres de recherche) de façon à développer ou adapter rapidement une technologie ou un train de technologies applicables aux poussières d'aciérage en regard des critères techniques, environnementaux et économiques dans un contexte québécois.

à moyen terme:

- encourager différents promoteurs de procédés à réaliser des tests de démonstration à l'échelle usine-pilote au Québec; les procédés pyrométallurgiques Elkem et LTEE seront bientôt à cette phase de développement;

9.7

- poursuivre les tests en laboratoire pour les traitements hydrométallurgiques des poussières d'aciérage (ex: lixiviation préférentielle de certaines phases chimiques pour des poussières de faible teneur en zinc);
- identifier et évaluer précisément l'impact environnemental des tas de poussières d'aciérage aux différents sites d'entreposage.

Enfin, parmi les nouvelles voies de traitement des poussières d'aciérage identifiées au terme de cette première phase du présent projet de recherche, il y a le scénario original suivant qui pourrait être envisagé:

à la sortie des dépoussiéreurs, les poussières pourraient être traitées dans des silos selon un procédé de type "batch". Le procédé utilisé pourrait être l'application de l'une ou l'autre des trois techniques suivantes:

- un lavage spécifique ou colloïdale
- une séparation magnétique
- une lixiviation spécifique

Chacune de ces techniques permettrait d'extraire les contaminants de la poussière et de récupérer le résidu solide qui serait alors déclassifié en regard de la réglementation des déchets dangereux.

Une autre phase de vérification et de mise au point reste toutefois à réaliser avant de conclure et de recommander scientifiquement cette nouvelle approche de solutions à la problématique des poussières d'aciérage de la région de Sorel-Tracy.